Chem.
4
12
9f-1

Chem.
12. L. — 1
110

<36612008280010
<36612008280010
Bayer. Staatsbibliothek

Physisch-chemische

FORSCHUNGEN

von

Theodor v. Grotthuſs.

Erster Band.

Mit zwei Kupfertafeln.

Nürnberg, 1820.

In der Johann Leonhard Schragschen Verlagsbuchhandlung.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

FORSCHUNGEN

Inhalt.

Seite

I. Ueber die chemische Wirksamkeit des Lichts und der Electricität; besonders über einen merkwürdigen neuen Gegensatz dieser Wirksamkeit, den das Licht auf gewisse Substanzen äussert, je nachdem es entweder aus nichtoxidirenden Körpern oder aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in jene eindringt, von *Theod. v. Grotthuſs.* 1

II. Merkwürdige Zersetzung des Wassers, durch Wasser im Kreise der voltaischen Säule, von *Theodor v. Grotthuſs.* 68

III. Ueber die Verbindung der Anthrazothionsäure mit Kobaltoxid, von *Theod. v. Grotthuſs.* 73

IV. Zwei neue Heilmittel; der Heilkunde vindicirt, von *Theodor v. Grotthuſs.* . 75

V. Beitrag zur Geschichte der Anthrazothionsäure, die von Porret entdeckt und von ihm Schwefelchyazicsäure (Sulphurettedchyazicacid) genannt worden ist, von *Theodor v. Grotthuſs.* 78

VI. Versuche über die Verbindung des Phosphors mit den Metallen und ihren Oxiden auf dem nassem Wege; nebst der Untersuchung eines Gas, welches durch eine besondere Zersetzung des Alkohols erzeugt wird, von *Theodor v. Grotthuſs.* . . 103

VII. Ueber die galvanische Zersetzung des Wassers und der gelösten Substanzen. . 113

VIII. Ueber den Einfluss der galvanischen Electricität auf Metallvegetationen. . 126

XI. Ueber die Theorie der Metallreductionen des Herrn *v. Grotthuss* und über die Einwendungen einiger Chemiker dagegen, von *Heinrich Rose* in Berlin. . . . 139

Die Absicht des Verfassers, diesem Bande noch Zusätze und ein Vorwort einzuverleiben, konnte bei seiner grossen Entfernung vom Druckorte nicht mehr erreicht werden, und beide sollen darum in dem zweiten Bande nachfolgen.

I.

Ueber die chemische Wirksamkeit des Lichts und der Elektricität; besonders über einen merkwürdigen neuen Gegensatz dieser Wirksamkeit, den das Licht auf gewisse Substanzen äussert, je nachdem es entweder aus nichtoxidirenden Körpern oder aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in jene eindringt,

von

Theodor von Grotthuſs.

(Vorgelesen in der Sitzung der Gesellschaft, am 6ten November 1818.)

(Aus dem ersten Bande der Jahresverhandlungen der kurländischen Gesellschaft für Literatur und Kunst besonders abgedruckt.)

Beobachtungen, die Lösung des salzsauren Eisenoxids in Alkohol betreffend.

§. 1.

Längst ist die Entfärbung der salzsauren Eisenoxidtinkturen im Licht bekannt; da aber nicht alle Umstände hiebey genau wahrgenommen worden sind, so glaube ich, dafs folgende Beobachtungen hier gelegentlich einen Platz verdienen, indem sie die Theorie des Phänomens berichtigen.

Die frisch bereitete und filtrirte Lösung des salzsauren Eisenoxids in Alkohol hat eine gelbe und wenn sie gesättigter ist, eine braune Farbe. In einer damit angefüllten und wohl verstopften Flasche dem Sonnenschein ausgesetzt, sieht man schon nach ungefähr 20 Minuten sich einen gelbrothen flockigen Niederschlag darin bilden, der ein *Eisenoxidsubmuriat* ist; die Flüssigkeit wird nach und nach wasserhell und endlich, nach einigen Stunden fort-

während der Einwirkung des Sonnenlichts, wird der gebildete gelbrothe Niederschlag, indem das Oxid mittelst des Alkohols in Oxidül umgewandelt wird, wieder von der sauren Flüssigkeit aufgelöst, ohne dafs sie dabey ihr wasserhelles Ansehen verändert. Alkalien fällen aus der gelben oder braunen Tinktur das *gelbrothe Eisenoxidsubmuriat*, welches durch Behandlung mit einem Ueberschufs von Kali in *rothes Eisenoxid* verwandelt werden kann; aus der wasserhellen Tinktur sondern sie dagegen ein *grünliches Eisenoxidülhydrat* aus. Oeffnet man die Flasche, welche die ausgebleichte Flüssigkeit enthält, und stellt sie im Schatten der freyen Einwirkung der Atmosphäre aus, so nimmt die Tinktur allmälig eine gelbe Farbe an, indem ein Theil des Eisenoxidüls in Eisenoxid umgewandelt wird, und nach einigen Tagen erscheint sie gesättigter gelb. Nunmehr auf's Neue dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird sie zwar wieder wasserhell, ohne dafs sich jedoch ein Präcipitat darin bildet, welches nur dann erfolgt, wenn sie viel Eisenoxid, nicht aber, wenn sie Eisenoxidül und wenig Eisenoxid enthält.

Leicht ist es, sich zu überzeugen, dafs die im Schatten gelb gewordene Flüssigkeit, wenn sie nur kurze Zeit dem Einflufs der Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist, doch schon ein wenig Eisenoxid, mit vielem Eisenoxidül gemengt, in sich aufgelöst enthält, und dafs Ersteres ihre Färbung veranlafst; denn wenn man einige Tropfen Kalilauge zufügt und sogleich das Glas verstopft, so entsteht zwar Anfangs ein wolkiger grauweifser Niederschlag, der eine Verbindung des rothen Eisenoxids mit dem bläulichgrünen Oxidül im Hydratzustande, also zwey im Newtonschen Farbenkreise *entgegengesetzte* Farben, die sich zu *weifs ausgleichen*, zu seyn scheint; schüttelt man aber die Flasche, so dafs die in der Flüssigkeit befindliche freye Säure besser darauf wirken kann, so verringert sich der Niederschlag zusehends, indem das Oxidül wieder aufgelöst wird und nur noch das gelbrothe Eisenoxidsubmuriat zurückbleibt; zugleich erscheint die Flüssigkeit wieder wasserhell.

§. 2.

Es ist sonderbar, dafs die meisten Chemiker, die über diesen Gegenstand experimentirt haben, noch jetzt der Meinung zu seyn scheinen, dafs die Eisentinktur, nachdem sie vom Licht ausgebleicht worden, ihre anfängliche gelbe Farbe im Finstern, auch ohne Beytritt des atmosphärischen Sauerstoffs, wieder erlangen könne. Einige geben zwar zu, dafs wenn das Glas, worin die ausgebleichte Tinktur enthalten ist, geöffnet wird, die gelbe Farbe schneller wiederkehrt, glauben aber doch, dafs dies nicht absolut nothwendig sey, und dafs es auch ohne Zutritt der Atmosphäre, nur langsamer, erfolgen könne. (m. s. Klaproth's und Wolf's Wörterb. IV. p. 645, ferner Link über die chem. Eigenschaften des Lichts p. 33, Heinrich von der Natur und den Eigenschaften des Lichts p. 104, Hildebrandt Encyclop. B. I. Heft 1. p. 124. f. f.) Dies ist meiner Erfahrung ganz entgegen. Vielmehr habe ich mich vollkommen überzeugt, dafs das Gelbwerden nur dann statt findet, wenn die Flasche nicht genau geschlossen worden, oder Luft darin befindlich ist, überhaupt nur dann, wenn der Zutritt der Atmosphäre nicht sorgfältig genug von der wasserhellen

Tinktur abgehalten wurde. Meine Beobachtungen hierüber habe ich mit einem Alkohol angestellt, der bey einer Temperatur von 14° R. am Baumeschen Aräometer 38° zeigte, also ziemlich wasserfrey war, und habe möglichst trockenes salzsaures Eisenoxid darin gelöst. Das mit dieser Lösung gefüllte Fläschchen wurde erst bis auf 60° R. erhitzt, indem ich es in siedendes Wasser eine Weile eintauchte, hierauf aber sogleich mit einem Stöpsel sehr genau geschlossen. Auf diese Art wird die Luft aus der Flasche ausgetrieben, und man läuft keine Gefahr, dafs sie nachher im Sonnenlicht durch diejenige Ausdehnung gesprengt werde, welche die geringere durch die Sonnenstrahlen in der Flüssigkeit bewirkte Erwärmung darin hervorzubringen vermag. So verschlossen habe ich die Tinktur, nachdem sie vom Licht völlig ausgebleicht worden war, länger als zwei Monate in einem Kästchen in der vollkommensten Dunkelheit erhalten, ohne dafs sie ihre wasserhelle Farbe im mindesten verändert hätte. Als ich aber die Flasche öffnete und die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung schüttelte, wurde sie sogleich gelblich, und diese Farbe nahm täglich an Intensität zu.

Allgemeine Betrachtungen über die chemische Wirksamkeit und die Natur des Lichts.

§. 3.

Die bisher üblichen Ansichten, den Vorgang bey der erwähnten Wirkung und anderen weiter unten mitzutheilenden chemischen Wirkungen des Lichts scharf und mit allen Phänomenen übereinstimmend zu entwickeln, scheinen mir keinesweges befriedigend zu seyn. Wenigstens läfst sich die übrigens scharfsinnige Ansicht Rumfords, die, wie ich glaube, am meisten unter den Physikern Eingang gefunden hat, hier nicht anwenden, dafs nämlich das Licht gewisse Elementartheilchen der ihm ausgesetzten Körper vorzugsweise bis auf einen hohen Grad erhitzen und dadurch zuweilen ähnliche Wirkungen, wie selbst die Glühhitze, hervorbringen soll, welche letztere allerdings, im angeführten Beyspiel, die Salzsäure vom Eisenoxyd zu trennen vermag, so dafs das Salz in Chlorin und salzsaures Oxidül umgeändert wird (Thénard Traité de Chim. T. II. p. 573); denn wäre diese Ansicht die richtige, so müfsten schlechterdings die rothen prismatischen Strahlen, die bekanntlich die am meisten erwärmenden sind, allemal die gröfste chemische Veränderung, und dagegen die violetten prismatischen Strahlen, die am wenigsten erwärmend sind, die geringste chemische Veränderung in den durchs Licht veränderbaren Körpern hervorbringen.

Da nun aber in den meisten Fällen das diesem gerade Entgegengesetzte statt findet, wobey ich nur an das Hornsilber zu erinnern brauche, das in gleichen Zeiten im violetten Strahl weit stärker als im rothen geschwärzt wird, so scheint jene plausible und scharfsinnige Hypothese Rumfords doch nicht länger bestehen zu können. (M. vergl. Berthollet Essai de Stat. chim. T. I. p. 198.)

§. 4.

Allgemeiner und mit den Thatsachen übereinstimmender lassen sich, meines Erachtens, die chemischen Wirkungen des Lichts mit denen der *Polarelektricität* (Galvanismus) ver-

gleichen. Licht trennet die Bestandtheile vieler ponderablen Verbindungen von einander und zwingt sie, neue Verbindungen *mit seinen eigenen imponderablen Elementen (+ E und — E) einzugehen*, gerade wie es die Pole der voltaischen Batterie, nur in einem höhern Grade, zu thun vermögen. Aus diesem Gesichtspunkt betrachtet, lassen sich die chemischen Wirkungen des Lichts unter einfache und allgemeine Klassengesetze bringen, die von Wichtigkeit sind, indem sie dazu dienen können, die Veränderungen a priori zu bestimmen, die eine Verbindung im Licht erleiden mufs.

Das erste Klassengesetz glaube ich auf folgende Art ausdrücken zu können:

I. *Aus gewissen Lösungen, besonders solchen, die sich leicht zersetzen, ohne dafs dabei weder Oxidation noch Desoxidation, weder Chloridation noch Dechloridation statt findet, trennt das Licht die nächsten Bestandtheile des in der Lösung befindlichen Salzes in der Art, dafs die durch diese Trennung entstehenden neuen Verbindungen, unter den gegebenen Umständen, die möglichst gröfste Differenz der Löslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel haben.*

Als Beyspiele führe ich an, die Lösung des salzsauren Zinnoxidüls im Wasser, welche in zwey Kelchgläser vertheilt und mit reinem Baumöl übergossen (zur Verhütung der Oxidation), sich weit stärker (eigenen wiederholten Beobachtungen zufolge) in demjenigen Glase getrübt hatte, das fünf bis sechs Stunden lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war, als in dem andern, das während dieser Zeit im Dunkeln gestanden hatte. Es bildet sich nämlich ein weifses unlösliches Zinnoxidülsubmuriat, während ein gleichzeitig sich bildendes saures Zinnoxidülmuriat gelöst bleibt.

Hieher rechne ich auch die Lösung des Cyaneisens in Hydrocyan- oder Blausäure, die, nach Porett, im Licht (Schweig. Journ. B. XVII. p. 263) ein weifses Präcipitat, *Cyaneisensubhydrocyanat*, fallen läfst und, wenigstens in der ersten Zeit der Einwirkung, einen kleinen Antheil Cyaneisen in viel Hydrocyansäure zurückbehalten mufs.

Auch die oben erwähnte Lösung des salzsauren Eisenoxids in Alkohol gehört hieher, aus der das Licht anfänglich ein gelbes Eisenoxidsubmuriat präcipitirt, während ein saures Eisenoxidülmuriat (durch Desoxidation mittelst des Alkohols) in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Später erst wird auch das gefällte Eisenoxidsubmuriat auf Kosten des Alkohols, oder auch vielleicht mittelst der Säure, desoxidirt, und nun erst löst es sich wieder in der sauren Flüssigkeit auf, indem es mit ihr ein (saures) Eisenoxidülmuriat bildet.

§. 5.

Ein zweytes Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichts ist folgendes:

II. *In vom Licht veränderbaren Oxigen- und Chlorinverbindungen desoxidirt oder dechloridirt es gewöhnlich den ponderablen elektropositiven, meist festen Bestandtheil, oder verhindert dessen Oxi- und Chloridation und oxidirt oder chloridirt zu gleicher Zeit den elektronegativen (oder auch indifferenten), meist flüssigen, oder gasförmigen, oder auch imponderablen (+ E) eigenen Bestandtheil; aber auch aus diesen nächsten ponde-*

rablen Verbindungen vermag es öfters, durch fortgesetzte Einwirkung, die entfernteren Bestandtheile nach demselben Gesetz, besonders durch Vermittelung des Wassers, zu trennen, und seine Wirkung wird nicht eher stationär, als bis es die möglichst entfernteste Trennung der ponderablen Substanzen und neue Verbindungen derselben mit seinen eigenen imponderablen Elementen (± E) hervorgebracht hat.

Absolute Oxidation, Hydrogenation und Chloridation giebt es *nie*, und eben so wenig als absolute Desoxidation, Dehydrogenation und Dechloridation. Diese würden nur dann statt finden können, wenn wir Oxigen, Chlorin (gasförmiges Chlorin enthält + E, und krystallisirtes Chlorin enthält *wenigstens* noch Wasser chemisch gebunden), Hydrogen, jedes *absolut für sich* (isolirt) darzustellen fähig wären. Jede Desoxidation, Dehydrogenation, Dechloridation, folglich auch die durch's Licht bewirkte, ist stets mit gleichzeitiger Oxidation, Hydrogenation, Chloridation, entweder einer ponderablen oder imponderablen Substanz, verbunden, und jene so häufig gemifsbrauchten Ausdrücke sind in der That nur *relativ*, indem man sie gewöhnlich nur auf diejenigen Veränderungen bezieht, die die ponderable Materie erlitten hat.

§. 6.

Diese beyden Klassengesetze der chemischen Wirkungen des Lichts sind, meines Wissens, nie so einfach und deutlich dargestellt worden, obgleich sie ohne Zweifel der gemeinschaftliche Ausdruck einer grofsen Reihe von mehreren Physikern beobachteter Thatsachen sind. Wahrscheinlich rührt dies daher, dafs man alle die hieher gehörigen zahlreichen Phänomene nicht aus dem Gesichtspunkt der Polarelektricität gehörig aufgefafst hat, welche uns doch darüber die einfachsten und klarsten Begriffe zu geben vermag. In den über diesen Gegenstand publicirten Schriften werden die chemischen Phänomene des Lichts gewöhnlich unter zwey Klassen gebracht; man führt nämlich Beyspiele von Desoxidationen und Oxidationen an, die durchs Licht bewirkt werden, scheint aber nicht die Sache aus einem allgemeineren Standpunkt aufgefafst und bedacht zu haben, dafs keine dieser beyden Wirkungen ohne die andere gleichzeitig statt finden kann.

Die Anwendung dieser Gesetze zur Erklärung der Färbung des Hornsilbers (welches nach Scheele's gründlichen und, meines Erachtens, nicht widerlegten Versuchen eine wahre Reduktion erleidet, s. dess. phys. chem. Werke, herausgegeben von Hermbstädt, I. p. 136), der Entfärbung der Gold- und Eisentinkturen, der Schwärzung des salzsauren Zinnoxidüls, welches sich in Alkohol gelöst befindet (eigenen Beobachtungen zufolge), der Herstellung der Gold-, Silber-, Quecksilber-, Bley- und anderer Oxide, der von John Davy bemerkten Nichtchloridation des Quecksilbers und Chloridation des Kohlenoxidgases, wenn alle drey Substanzen sich gemeinschaftlich im Licht berühren u. s. w., ist so leicht, dafs ich nicht ins Einzelne überzugehen brauche.

§. 7.

Ueber die Wirkungen des farbigen Lichts ist man noch lange nicht im Reinen. Die darüber von mehreren Physikern mitgetheilten Beobachtungen stehen oft so sehr mit einan-

der im Widerspruch, dafs man unmöglich mit Zuverlässigkeit darauf bauen und gemeinschaftliche Ausdrücke (Theorien) dafür auffinden kann. Die Ansicht, nach welcher die brechbareren Strahlen die desoxidirenden und die weniger brechbaren die oxigenirenden Strahlen seyn sollen, ist durchaus zu verwerfen, da bis jetzt kein einziger entscheidender Versuch diesen Gegensatz beweist, und sogar eine Beobachtung Davy's ihr geradezu entgegen ist. Davy fand nämlich, dafs das flohfarbene Peroxid des Bleyes in den am wenigsten brechbaren Strahlen einen Stich ins Rothe annimmt und endlich schwarz wird, wie wenn es von Wasserstoffgas berührt worden wäre (Davy's Elemente, Uebers. I. pag. 187). Dagegen litt es keine Veränderung in den am stärksten brechbaren Strahlen.

Meiner Einsicht nach mufs derjenige Körper, abgesehen von seiner chemischen Natur, am *kräftigsten* auf ein gegebenes *farbiges* Licht, und umgekehrt *letzteres auf ihn, reagiren*, der im *natürlichen* Zustande eine diesem farbigen Licht *entgegengesetzte Farbe* zeigt. Wenn z. B. rothe Strahlen auf einen rothen Körper fallen, so werden sie, im Fall er durchsichtig ist, durchgelassen, und, im Fall er undurchsichtig ist, reflektirt. Fallen aber bläulichgrüne (im Newtonschen Farbencirkel dem Roth entgegengesetzte) Strahlen auf denselben Körper, so werden in beyden Fällen sehr viele dieser Strahlen absorbirt, und diese Absorption, dies Eindringen mit Schwierigkeit in die Substanz des Körpers, mufs, wenigstens in vielen Fällen, Ursache einer gröfsern chemischen Wirkung seyn. Sollte nicht das weifse Silbermuriat deswegen in den dunkelsten Farben des Farbenbildes am meisten chemisch verändert werden, weil diese Farben seiner eigenen hellen am meisten *entgegengesetzt* sind, und folglich beym Eindringen in die Substanz desselben den *gröfsten Widerstand und Aufenthalt* darin erfahren? Sollte nicht das Analoge bey der Phosphorescenz der *Lichtsauger* statt finden, die immer (wenigstens die bis jetzt bekannten) eine *weifse* Farbe haben? Sollte nicht im angeführten Beyspiel das flohfarbene Bleyoxid, dessen natürliche Farbe dem dunkeln Violet wenigstens unter allen prismatischen Farben *am nächsten* kömmt, deshalb von den weniger brechbaren Strahlen am meisten verändert (reducirt) werden, weil letztere mit seiner eigenen Farbe am meisten *kontrastiren?* Das rothe Queckſilberoxid wird dagegen nach Davy in den brechbareren Farben (und wahrscheinlich, dieser neuen Ansicht entsprechend, am meisten in den blauen oder bläulichgrünen Strahlen) stark desoxidirt (a. a. O. p. 188). Eine Mischung aus Chlorin und Wasserstoffgas verbindet sich schneller zu Salzsäure, wenn rothes prismatisches Licht darauf fällt, als wenn es vom violetten Licht getroffen wird, zufolge Davy's Beobachtung a. a. O. In diesem höchst verdünnten Zustande, als Gas, kann die Farbe der Chlorin keinen Einfluſs haben, oder es mufs wenigstens der Einfluſs der gröfseren *Wärme* der rothen Strahlen in diesem Fall überwiegend seyn. Befindet sich aber die Chlorin in einem verdichteteren Zustande, so mufs ihre natürliche *gelbe* oder *grünlichgelbe* Farbe die *gröfste Reaction* auf das dieser Farbe *entgegengesetzte blaue oder violette* Licht ausüben. Es ist möglich, dafs bey Anwendung der Chlorinmetalle das Licht vorzugsweise nur in die Substanz der Chlorin, nicht aber in die des Metalls, oder doch weniger in dieselbe einzudringen vermag. Dann ergiebt es sich

von selbst, warum die Chlorinmetalle im blauen und violetten Licht die gröfste Veränderung erleiden, und entweder *entfärbt* (als Beyspiel führe ich das gelbe (salzsaure) Chloringold an), d. h. von der entgegengesetzten Farbe auf den *Indifferenzpunkt* zurückgebracht, oder *dunkel gefärbt* (d. h. eine gewisse Farbe erhalten, die unter den gegebenen Umständen derjenigen *möglichst analog* ist, die das brechbarere *Licht selbst* hat) werden, wie z. B. das Hornsilber.

Die koncentrirte Lösung der Chlorin in Wasser hat eine goldgelbe Farbe. Sie mufs daher am schnellsten in dem dieser Farbe entgegengesetzten blauen oder blauvioletten Strahl ausgebleicht, oder in Salzsäure verwandelt werden, welches den Beobachtungen Davy's (a. a. O.) vollkommen entspricht. Nur hat Davy den Grund der von ihm angegebenen interessanten Beobachtungen nicht aufgefunden. Meinen eigenen Beobachtungen zufolge, konnte ich keinen merklichen Unterschied in der Gasaussonderung wahrnehmen, wenn ich eine mit flüssiger Chlorin völlig gefüllte und in dieser Flüssigkeit umgestürzte Glasröhre bald in rothes, bald in blaues prismatisches Licht brachte, sie schien mir aber merklich schwächer im gelben Licht zu seyn. Ich hatte mir die flüssige Chlorin dadurch in einem sehr koncentrirten Zustande verschafft, dafs ich das chlorinsaure Kali (muriate de potasse suroxigéné), mit rauchender Salzsäure vermengt, in einer leicht verstopften Flasche eine Weile in der Dunkelheit, bis sich keine Gasbläschen mehr entbanden, stehen liefs. In diesem konzentrirten Zustande wird die Chlorin mit ausserordentlicher Schnelligkeit und starker sichtbarer Gasentbindung im Sonnenlicht zersetzt, oder in Salzsäure umgewandelt.

§. 8.

Zwey neue und entscheidende Versuche haben eigentlich die Auffassung dieser Ansicht bey mir veranlafst und bestätigen sie aufs Beste. Nach vielen vergeblichen Forschungen habe ich endlich zwey höchst empfindliche Reagentien für das Licht aufgefunden, denen, rücksichtlich ihrer Empfindlichkeit, nicht leicht ein anderes gleich gestellt werden kann. Das erste ist *die blutrothe Lösung des anthrazothionsauren Eisenoxids in Alkohol*, das zweyte *die saphyrblaue Jodinstärkelösung in Wasser*, die ich mit ein wenig Alkohol gewöhnlich zu vermengen pflegte. Man erhält sie dadurch sehr leicht, dafs man zu einer sehr verdünnten Lösung der Stärke in siedendem Wasser einige Tropfen Jodinalkohol hinzufügt. Dünne und enge Glasröhren, die, mit diesen Flüssigkeiten gefüllt, dem natürlichen Sonnenlicht ausgesetzt werden, erscheinen in ein bis zwey Stunden *wasserhell*, ja dies geschieht sogar (wenigstens mit der erst genannten) in einigen Minuten, wenn sie in einem sehr verdünnten Zustande angewandt werden.

Mit diesen Flüssigkeiten füllte ich zwey krystallhelle, dünne, sieben Zoll hohe und drey Linien im Diameter haltende Glasröhren völlig an, und stellte sie, nachdem sie mit Wachs an ihrem oberen Ende genau verstopft worden waren, horizontal in das $4\frac{1}{4}$ Zoll breite auf den Fufsboden fallende prismatische Farbenbild. Die Sonne schien anhaltend heiter, das Prisma war von Flintglas und die Farben des Bildes waren sehr lebhaft. All-

mälig, so wie sich der Standpunkt des Bildes änderte, zog ich vorsichtig, jede unnütze Bewegung meidend, die Glasröhren in das weichende Spektrum dergestalt hinein, dafs immer eine und dieselbe Farbe auf eine und dieselbe Stelle der Röhre und der darin befindlichen Flüssigkeit zu stehen kam. Der Versuch begann um 8 Uhr Morgens. Um 11 Uhr betrachtete ich beide Röhren genau, indem ich sie vorsichtig von der Erde aufhob.

Die rothe anthrazothionsaure Eisenoxidtinktur (diese Tinktur hatte ich sehr verdünnt angewandt, sie hatte die Farbe des rothen Champagnerweins, oeil de perdrix) war da, wo sie von der Mitte des Farbenbildes, also von den *bläulichgrünen* Strahlen, getroffen worden war, vollkommen *wasserhell;* sie war dagegen im rothen, pomeranzenfarbenen, dunkelblauen und violetten Licht um so mehr *unverändert roth* geblieben, je *weiter* diese Farben im Spektrum von der bläulichgrünen abstanden.

Die blaue Jodinstärkelösung zeigte schon ein deutliches *Hellerwerden* an der Stelle, wo sie vom *gelben* Lichte getroffen worden war; ich stellte sie nochmals in derselben Richtung vorsichtig in das Spektrum hinein und nahm sie erst um 12 Uhr wieder hinaus. Jetzt waren die Veränderungen auffallend sichtbar. Zwischen dem gelbrothen und blauen Licht, also vorzüglich im *gelbgrünen* Strahl, war die schöne blaue Farbe der Flüssigkeit *vollkommen verschwunden*, sie war es auch *fast eben so* in den Stellen, die vom *natürlichen* Tageslicht (nicht Sonnenlicht) getroffen worden waren; dagegen hatte sich die blaue Farbe im *Violetblau* am *vollkommensten*, und fast eben so gut im *Blau* und *Roth*, *erhalten*. Dabey ist anzumerken, dafs diese Stellen, in welchen sich die Farbe erhalten hatte, *noch aufser* dem *natürlichen* Tageslicht, *auch noch* das *Farbige* des Prisma erhielten, und dafs folglich das Letztere die Ausbleichung verhindert haben mufs. Man glaube ja nicht, dafs die in den engen Röhren farbenlos gewordenen Stellen der Flüssigkeit sich, wenn die Röhren ruhig stehen, leicht mit der übrigen Flüssigkeit gleichförmig mengen. Man darf nur z. B. auf die wässerige Jodinstärkelösung in der Röhre ein paar Tropfen helles Wasser giefsen, so wird man nur mit der gröfsten Mühe durch starkes Schütteln es gleichförmig mit der übrigen Flüssigkeit vermengen können.

Aus diesen und den oben erwähnten von Davy mitgetheilten Beobachtungen glaube ich nunmehr mit Zuverlässigkeit schliefsen zu können, *dafs das farbige Licht diejenige Farbe der ihm ausgesetzten Körper zu zerstören sucht, die seiner eigenen entgegengesetzt ist, und dafs es seine eigene, oder eine ihm analoge Farbe, darin zu erhalten strebt. Die chemische Wirkung mufs daher im zusammengesetzten Verhältnifs stehen mit der Veränderbarkeit der anzuwendenden Substanz und dem Gegensatz ihrer natürlichen Farbe.*

§. 9.

Sollten sich auch einige Thatsachen, dem ersten Anschein nach, nicht unter dieses Gesetz fügen wollen, so mufs man doch erst in Erwägung ziehen, dafs wir nicht immer die wahre Farbe derjenigen Substanz einer Verbindung kennen, auf die das Licht *vorzugs-*

weise zu wirken scheint. Es ist z. B. möglich, dafs absolut wasserfreyes Chlörinsilber eine rothe oder röthliche Farbe hat, und dann wäre erklärt, warum es im rothen prismatischen Licht fast gar keine Veränderung erleidet. Doch, wollte man auch diese Hypothese nicht zugeben, so ergiebt sich doch aus den genauen Beobachtungen Seebeck's (in Herrn von Göthe's „zur Farbenlehre" II. 717. u. f.), dafs das weifse (wasserhaltige) Hornsilber in jeder Farbe des prismatischen Strahls eine diesem möglichst analoge Farbe annimmt, und dafs es z. B. im Roth rosen- oder hortensienroth wurde. Der allererste Grad derjenigen chemischen Veränderung, die es durch's Licht erleidet, scheint daher dem weifsen Hornsilber die röthliche Farbe zu ertheilen, und sobald es diese angenommen hat, mufs die Wirkung des rothen Lichts, ganz meiner Ansicht entsprechend, *stationär* oder doch sehr *vermindert* werden.

Um ihm eine dem Violett analoge Farbe zu ertheilen, dazu wird schon ein höherer Grad chemischer Veränderung erfordert, und es erleidet sie im violetten prismatischen Licht. Die Annahme besonderer unsichtbarer chemischer und wärmender Strahlen im prismatischen Spektrum ist demnach durchaus zu verwerfen, besonders da Berard ausserhalb dem äussersten prismatischen Roth nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung über die der umgebenden atmosphärischen Luft, und nicht, wie Herschel, das Maximum der Wärme des ganzen Spektrums daselbst gefunden hat (Biot. Traité de Ph. T. IV. p. 602.), und da ich auch schon längst angezeigt habe, dafs die vom Auge, unter den gewöhnlichen Umständen, nicht zu unterscheidenden alleräussersten prismatischen Farben, doch noch durch den *Kontrast* sichtbar gemacht werden können; m. s. meinen Aufs. in Schweiggers Journ. Bd. III. p. 155.

§. 10.

Die Folgerung, dafs das farbige Licht in den ihm ausgesetzten Substanzen seine eigene Farbe *schont*, oder sie auch, *nach Möglichkeit*, darin zu *erzeugen* sucht, während es die ihm *entgegengesetzte* Farbe zu *zerstören* strebt, giebt uns auch über einige andere Phänomene Aufschlufs. Wollaston sah das Guajakharz in den brechbarerern Farben grün, in den weniger brechbaren gelb werden (Nichols. Journ. VIII. 294.); die grüne Farbe scheint von Oxidation herzurühren, denn Brande sah das Harz im Sauerstoffgas schneller als in der atmosphärischen Luft grün werden. Dies erfolgt auch, wenn es mit Chlorin oder mit Salpetersäure in Berührung kommt (Phil. Trans. 1816 und Phil. Mag. XXV. 105.). Es lassen sich aber diese Veränderungen auch durch eine *Dehydrogenation* des Harzes erklären, denn ich habe gefunden, dafs die Lösung des Guajakharzes in Alkohol, mittelst einiger Tropfen Jodinalkohol, erst blau, dann grün, und ungefähr eine Minute später braun wird, welches ich hier beyläufig anführe. Brande will dagegen gefunden haben, dafs es durch Chlorin erst grün, dann blau, und endlich braun wird. Das Phänomen mag nun von Oxidation oder Dehydrogenation abhängen, so sieht man doch, dafs dasjenige prismatische

Licht die Farbenveränderung hervorbringt, dessen eigene Farbe dieser *möglichen* Farbenveränderung *analog* ist.

In dergleichen Fällen scheint daher die Tendenz des farbigen Strahls (wenn ich mich so ausdrücken darf) seine eigenthümliche Farbe dem ihm ausgesetzten Körper *mitzutheilen*, die chemische Wirkung zu bestimmen. So sah auch z. B. Davy (a. a. O.) das dunkle Quecksilberoxidül in den rothen Strahlen roth werden, während es in den seiner Farbe analogen brechbareren Strahlen keine Veränderung erlitt. Das Rothwerden mufs aber entweder durch eine Sauerstoffabsorption aus der Luft, oder durch eine Vertheilung des in dem Oxidül schon befindlichen Sauerstoffs erfolgt seyn, so dafs es in rothes Oxid und metallisches Quecksilber umgewandelt wurde, wie dies Gay-Lussac und Thénard, bey Anwendung des natürlichen Sonnenlichts, beobachtet haben (Recherches physicochimiques, T. II. p. 195). Das rothe angefeuchtete Quecksilberoxid sah Davy von den violetten Farben, so wie von Wasserstoffgas, verändert werden; wahrscheinlich wird es, da das Roth desselben ins Gelbliche fällt, die gröfste Wirkung vom blauen prismatischen Licht erleiden.

Es ist wirklich auffallend, dafs, so viel ich weifs, die über diesen Gegenstand experimentirenden Physiker immer nur in den *Extremen* des prismatischen Farbenbildes, und sogar noch *ausserhalb* desselben, einen Gegensatz der chemischen Wirksamkeit gesucht haben, der gar nicht existirt, und dagegen den Gegensatz, der wirklich existirt und schon längst von Newton in seinem Farbenzirkel graphisch dargestellt wurde (ohne jedoch die chemische Wirksamkeit desselben, die Newton damals nicht kannte, zu berücksichtigen), ganz übersehen haben. (Newton Optices Lib. I. P. II. prop. VI. probl. II.)

Noch könnte ich viele andere Thatsachen zur Unterstützung der so eben entwickelten Ansicht anführen. Ich begnüge mich aber, nur die *zuverlässigsten* hervorgehoben zu haben, und will nur noch anführen, dafs ich die im §. 8. beschriebenen Versuche auf die erwähnte Weise auch mit einigen andern Flüssigkeiten angestellt habe. So fand ich die goldgelbe Lösung des krystallisirten (säurefreyen) Chloringoldes in Alkohol am schnellsten im Blau ausgebleicht, und die Farbe der grünen Blättertinktur erhielt sich am längsten in der ihr analogen blaugrünen Farbe des Spektrums. In allen diesen Versuchen war der Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert. Mit der zuletzt genannten Flüssigkeit habe ich jedoch kein so überzeugendes Resultat erhalten, weil ich durch zufällige Umstände verhindert wurde, sie lange genug zu beobachten. Noch weniger Veränderung konnte ich in der goldgelben salzsauren Eisenoxidlösung durch Alkohol bemerken, obgleich ich sie fünf Stunden lang ununterbrochen beobachtete, und diese Flüssigkeit steht in Hinsicht ihrer Empfindlichkeit den von mir aufgefundenen Reagentien, nämlich der verdünnten anthrazothionsauren Eisenoxidtinktur und der Jodinstärkelösung, bey weitem nach. Diese letzteren Flüssigkeiten gaben mir dagegen jedesmal, wenn nur der Versuch bey anhaltend hellem Sonnenschein *drey bis vier Stunden lang* ununterbrochen fortgesetzt wurde, ein entscheidendes nicht den mindesten Zweifel übrig lassendes Resultat. Auch sind diese Flüssigkeiten die ersten bis jetzt (meines Wissens) bekannten Substanzen, welche die gröfste chemische

Veränderung von den in der Mitte des prismatischen Farbenbildes befindlichen Strahlen erleiden und dagegen von den äusseren Strahlen sogar gegen diejenige Veränderung geschützt werden, die das natürliche Tageslicht darin hervorzubringen vermag.

§. 11.

Wollte man nun noch die Frage aufwerfen, *warum* denn die farbigen Strahlen ihre eigene Farbe in den Körpern herzustellen, oder zu erhalten suchen? so ist dies wohl die *letzte* Frage, die man vernünftiger Weise aufwerfen kann. Hierauf aber erwiedere ich Folgendes:

Im 14ten Bande von Schweiggers Journal p. 164 u. f. habe ich gezeigt, dafs das Licht als aus den beyden Elementen der Elektricität bestehend betrachtet werden kann. Die Farben des Lichts können entweder aus den mehr oder minder grofsen *Oscillationen* der Lichtmaterie, oder, wie ich jetzt geneigt bin anzunehmen, aus der mehr oder minder grofsen *polarischen Disposition zur Trennung und Wiedervereinigung* der Elemente der Lichtmaterie abgeleitet werden. — Die farbigen Strahlen müssen daher mittelst ihrer Bewegung dahin streben, in der Substanz der Körper, in welcher sie eindringen, eine solche Veränderung hervorzubringen, durch welche letztere geeignet wird, den Strahlen *aliquote Theile*, entweder für ihre Schwingungen oder für ihre polarische Disposition ihrer eigenen Elemente (+ E, — E,) darzubieten; denn sicherlich mufs die Bewegung dieser Strahlen in denjenigen Substanzen am schwierigsten statt finden, deren farbenerzeugende Elementartheilchen keine solche aliquote, den farbigen Strahlen entsprechende, Ausdehnung besitzen, d. h. eine ihnen entgegengesetzte Farbe im natürlichen Licht zeigen. Das Licht strebt also dahin, seine *eigene Bewegung möglichst leicht in der Substanz fortzusetzen, in welche es einzudringen vermag*, und dies Streben mufs um so *gröfser* seyn, je *weniger* die *natürliche* Farbe der *Substanz* mit der des *Lichts übereinkömmt*. Newton's sogenannte accessus facilioris transmissionis et reflexionis luminis zeigen uns übrigens deutlich genug, dafs das farbige Licht nur in solchen Richtungen durch durchsichtige Körper hindurch zu gehen vermag, in welchen es aliquote Theile, entweder für seine Schwingungen, oder für seine Disposition zur Trennung seiner Elementartheile, antrifft. An den Stellen des durchsichtigen Mittels, in welchen es diese aliquoten Theile nicht antrifft, geht das farbige Licht *nicht* hindurch, sondern wird *reflektirt* und auch wohl zum Theil *absorbirt* *), welches Letztere von der eigenthümlichen Natur der Substanz abhängt, die vom Licht getroffen wird. Die Thatsache ist von Newton aufgefunden, aber weder von ihm noch von einem Andern erklärt worden.

*) Ich gebrauche hier den Ausdruck „absorbiren“ in dem gewöhnlichen Sinn. Richtiger wäre es, zu sagen: „und auch wohl zum Theil in Wärme umgewandelt.“ *Lichtsauger*, darunter alle weifse, die Elektricität wenig leitende Substanzen gehören, *absorbiren*, meines Erachtens, das Licht und strömen es *als solches* von sich. *Schwarze* Körper *verwandeln* dagegen das *Licht in Wärme*. M. s. meine Abh. im 14ten Bande von Schweiggers Journ.

Eine andere Thatsache, die vor kurzem von Hrn. Frauenhöfer entdeckt worden ist, scheint mir auch hieher zu gehören. Derselbe beobachtete nämlich mittelst einer besondern Vorrichtung (worüber man in Gilberts Annalen neue Folge B. 26. S. 264. mehreres findet.) im prismatischen Farbenbilde eine Menge *dunkler* Streifen die mit einander parallel waren. Diese schwarzen Linien entstehen zufolge meiner Ansicht dadurch, dafs das innerhalb des Prisma schon gebrochene Licht *nur* in einer solchen Richtung aus demselben hinauszutreten vermag, in welcher es *aliquote Theile* entweder für seine während der Brechung angenommenen *Schwingungen*, oder vielmehr für seine dadurch *verschiedenartig gesteigerte polarische Disposition zur Trennung und Wiedervereinigung seiner Elemente* (+E und —E) antrifft. In den Stellen der Austrittsfläche des Prisma wo das Licht, während seiner Fortbewegung, *keine* dieser aliquoten Theile antrifft wird es *nicht durchgelassen*, daher im prismatischen Bilde *Lücken* entstehen müssen, die Frauenhöfer als *schwarze* (dunkle) *Linien* erscheinen sah.

Man hat wahrgenommen, dafs die rothen prismatischen Strahlen die am meisten und die violetten die am wenigsten erwärmenden sind. Die Versuche aber sind mit *dunkeln* Thermometern (z. B. Metallthermometern, geschwärztem Glase, Leslie's Photometer) angestellt worden. Diese dunkeln Körper kommen ihrer Farbe nach den violetten Strahlen am nächsten. Wie würde nun wohl das Resultat ausfallen, wenn man z. B. ein mit roth gefärbtem Alkohol gefülltes Thermometer, oder ein aus einem stark rothgefärbten Glase bestehendes Differentialthermometer anwenden würde? — Ich habe es bisher nicht versucht, habe aber, da es mir ohnehin an Apparaten mangelt, wenigstens die Ideen nicht unterdrücken wollen, die, während ich dies schreibe, bey mir entstanden sind, und die dazu beytragen können, unsere Kenntnisse, Licht und Wärme betreffend, zu vermehren. Sollte nicht ein rothes Thermometer im bläulichgrünen Strahl, ein gelbes im blauen Strahl u. s. w., den höchsten Temperaturstand verrathen? die Farbe des Thermometers müfste jedoch nicht gar zu dunkel seyn, um einen richtigen Schlufs aus diesem Versuch ziehen zu können. Ein mit einer grünen Flüssigkeit gefülltes Glasthermometer wird wahrscheinlich in Roth und Violet gleiche Wärmegrade anzeigen.

§. 12.

Licht entsteht allemal (wie ich dies schon im July 1807 in den Annales de Chimie p. 30, also weit früher als Berzelius, für den Fall der Verbrennung des Wasserstoffgas, angegeben habe), wenn die beyden elektrischen Fluida (± E) sich bey *gleichzeitiger Ueberwindung gewisser Hindernisse* (z. B. des isolirenden luftleeren oder lufterfüllten Raum's, oder auch der chemisch wirksamen Masse), — *Wärme* hingegen, wenn sie sich ohne Hindernisse gegenseitig vereinigen, oder auch letztere, wenn die schon mit einander *verbundenen* elektrischen Fluida (d. h. die indifferente Elektricität = Wärme = Aether) sich in einem Körper *anhäufen*. Selbst in der Toricellischen Leere entsteht Licht durch Vereinigung von + E und — E, ja sogar nach Morgan *Wärme;* m. s. Lichtenberg's Magazin für

das Neueste aus der Physik I. St. 3. S. 24. — Diese Wärme muſs in der That bedeutend seyn, da jeder elektrische Funken doch nur einen unberechenbar geringen Zeitmoment dauert und, selbst wenn man eine Reihe auf einander folgender Funken anwendet, die Unterbrechungsmomente unverhältmäſsig länger dauernd als die Erzeugungsmomente seyn müssen; — da ferner die in der Toricellischen Leere durch diese Funken hervorgebrachte Wärme in einem bedeutenden Raum zerstreut, nicht nur von dem flüssigen Metall der Toricellischen Röhre, sondern auch von letzterer selbst absorbirt wird — und dessen ungeachtet diese Wärme die bedeutende Metallmasse des Quecksilberthermometers, nach Morgan, bis auf 2° in weniger als einer Minute zum Steigen brachte (a. a. O.). Da nun Licht und Wärme, durch die Vereinigung von ± E, im absolut leeren Raum hervorgebracht werden können, so muſs ihre Erzeugung nur von den Leyden Elektricitäten *) abhängig, von allen andern Substanzen aber unabhängig seyn. Nicht immer können wir jedoch das Licht bis zu seinem Urquell, wie beym elektrischen Funken der Maschinen, verfolgen, und eben daher auch nicht immer die Elektricitäten darin nachweisen, z. B. im Licht der Gestirne.

§. 13.

Leicht ist es durch einen Versuch zu beweisen, daſs sich Wärme bey Vereinigung der beyden Elektricitäten vorzugsweise da erzeugt, wo diese Elektricitäten die geringste Schwierigkeit, ihre Bewegung fortzusetzen, antreffen **). Man lasse den Schlag einer geladenen groſsen Leydner Flasche, oder noch besser einer elektrischen Batterie, durch einen Goldfaden, so wie ihn die Damen zum Brodiren brauchen, der Länge nach hinabgleiten, so wird das Gold als purpurfarbiger Staub in die Luft geschleudert werden, ohne daſs eine Spur von Metall auf dem Seidenfaden, der damit umsponnen war, zurückbleibt, letzterer aber bleibt unversehrt. Hier entsteht Hitze vorzugsweise im Leiter, und zwar eine Hitze, die das Gold zum Verbrennen zwingt; aber das Licht ist geringer, als wenn derselbe Schlag durch die isolirende Atmosphäre abgeleitet worden wäre.

§. 14.

Der elektrische Funken ist in der Nacht auf groſse Entfernungen sichtbar. Würden wir nicht zum Urquell dieses Lichts gelangen können, so würden wir nie bestimmt wissen, daſs es durch die Vereinigung von + E und — E im isolirenden Raum entstanden ist. Was aber vermittelt das Sichtbarwerden des Funkens auf so groſse Entfernungen? — Ohne Zweifel die indifferente Elektricität, d. h. die mit einander verbundenen Elektricitäten, wel-

---

*) Ich lege stets die Symmersche Ansicht zum Grunde, ohne sie jedoch für erwiesener als die Franklinsche zu halten.

**) Vor nicht langer Zeit behauptete, wenn ich nicht irre, ein Physiker gerade das Entgegengesetzte. — In wie fern aber seine Behauptung schon durch den einfachen Versuch mit dem Goldfaden widerlegt wird, mögen kompetente Kritiker entscheiden.

che wir unter dem Namen latente Wärme (oder auch Aether) längst schon kennen. Diese indifferente Elektricität erfüllt überall den ganzen Weltraum gleich der Seele den Körper *); der Impuls, den der elektrische Funken, er möge nun physisch (d. h. an der Maschine) oder chemisch (d. h. zwischen den Elementartheilen der Körper oder in den Verbrennungsprocessen) erzeugt worden seyn, darin hervorbringt, pflanzt sich nach allen Richtungen, vermöge einer zwischen den Elementen der indifferenten Elektricität *beginnenden Polarität*, bis zum Auge fort, und jeder einzelne Strahl kann durch dasselbe Schema, das mir zur Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung gedient hat (Annales de Chim. Avril 1806.), nämlich durch +—+—+—+—+—+—..... bezeichnet werden, *Ein Lichtstrahl ist demnach eine Linie, in welcher sich die Elemente der indifferenten Elektricität polarisch unter einander ordnen.* Da diese Polarität keinesweges mit einer *meſsbaren Trennung* der beyden Elektricitäten von einander, sondern nur mit einer *Disposition zur Trennung* und wechselsweisen Molekularvereinigung derselben verknüpft ist, so kann sie natürlicher Weise nicht am Elektrometer, welches nur das *gesonderte* ∓ E anzuzeigen vermag, nachgewiesen werden, eben so wenig wie dies der Fall ist, wenn bey den Metallarborisationen die Elementartheile des Wassers eine ähnliche Polarität oder Disposition zur gegenseitigen Trennung annehmen (m. s. meinen Aufsatz in den Annales de Chimie 1807. Juillet).

Wohl aber kann bedeutende Wärme hervorgebracht werden, wenn die Strahlen (wie Scheele es für diejenigen Strahlen nachgewiesen hat, die vom chemischen Feuer [Verbrennung] herrühren), mittelst metallener Hohlspiegel auf einen Punkt koncentrirt werden, so dafs sich das am Ende jedes einzelnen Strahls in Molekularbewegung gesetzte ± E in gröfster Menge in diesem Versammlungspunkt zu *Wärme* ausgleichen kann.

Wahrscheinlich hängt auch die *Färbung* der Strahlen von dieser gröfseren oder geringeren Polarität der Lichtelemente ab, und falls es sich bestätigen sollte, dafs weifse oder farbenlose Körper, d. h. solche, die sich gegen die Farben des Lichts möglichst indifferent verhalten, immer die gröfste chemische Wirkung im Violet und immer die gröfste Erwärmung im Roth erfahren, so könnte man daraus urtheilen, dafs die violetten Strahlen mehr, die rothen hingegen weniger polarisch sind; denn die ersteren würden sich leichter zersetzen und ihre eigenen Elemente (± E) den durch die chemische Veränderung entstehenden neuen Substanzen abtreten, die letztere aber würde ihre Elemente leichter zu Wärme sich wieder vereinigen oder ausgleichen lassen. Es ist auch leicht einzusehen, dafs, wenn das Licht erst einmal einen gewissen Grad von linienförmiger Polarität zwischen seinen Elementartheilen angenommen und dadurch Strahlen von bestimmter Farbe hervorgebracht hat, dieser Grad der Polarität nicht verändert werden kann, wenn diese Strahlen durch ein zweytes, drittes u. s. w. . . . Prisma hindurchgehen; weil sie immer nur in einer solchen

---

*) Dafs sie mit dem von einigen Physikern angenommenen Aether übereinkömmt, habe ich schon im 14ten Bd. von Schweiggers Journ. p. 165. gezeigt.

Richtung aus diesem zweyten, dritten u. s. w. . . . Prisma hindurchgehen werden, in welcher sie innerhalb der Masse desselben lauter *aliquote Theilganze* für diejenige Ausdehnung finden, die ihre Elementartheile, mittelst des angenommenen bestimmten Grades der Polarität gerade haben. Nur die Lichtsauger scheinen das Vermögen zu besitzen, die Farbe der absorbirten Strahlen *verändern* zu können (m. s. meine Abhandlung in Schweiggers Journ. Bd. XIV.) *).

Auf diese Weise sind alle Phänomene des Lichts auf eine höhere allgemeine Grundursache, nämlich auf Elektricität, zurückgebracht, und die chemischen Wirkungen des Lichts sind denen der Polarelektricität (Galvanismus) analog.

§. 15.

Einige Physiker, vor allen Ritter (Gehlen's Journal VI. p. 701. die Anmerk.), haben das prismatische Farbenbild in der Art mit der voltaischen Säule verglichen, dafs sie die rothen Strahlen für den oxidirenden + Pol, hingegen die violetten Strahlen für den desoxidirenden — Pol hielten. Ja sie suchten noch aufserhalb des Farbenbildes den Oxigen- und Hydrogenpol ihrer vermeintlichen voltaischen Farbensäule. Ritter führt unter Anderem als Beleg für seine Ansicht an, dafs feuchtes halbgeschwärztes Hornsilber (also ein solches, dessen Farbe schon den dunkelblauen oder violetten Strahlen möglichst analog ist) im prismatischen Gelb und Orange wieder ausgebleicht werde (a. a. O. p. 686). Diese Thatsache stimmt mit meiner Ansicht vortrefflich, denn Orange ist im Newtonschen Farbenzirkel dem Blau, und Gelb dem Violet entgegengesetzt. Dagegen hätte die Ausbleichung im Roth statt finden müssen, wenn nämlich diese Strahlen immer die oxidirenden wären. Ritter setzt den Null- oder Indifferenzpunkt seiner vermeintlichen elektrischen Farbensäule im Bläulichgrün (a. a. O. p. 685.); dafs aber die leicht veränderbare rothe Eisenoxidtinktur ins Bläulichgrün des Prisma gebracht, gerade in dieser Farbe das Maximum derjenigen Wirkung erleidet, die man gewöhnlich die desoxidirende oder hydrogenirende zu nennen pflegt, und dafs, dieser unzweifelhaften Thatsache gemäfs, der vermeintliche Nullpunkt jener eingebildeten Farbensäule für diesen Fall ins Roth verrückt werden müfste, ergiebt sich aus dem im §. 8 beschriebenen Versuch.

Meine die Natur der Lichtstrahlen betreffenden Ideen, ferner meine Theorie der chemischen Wirksamkeit des natürlichen und farbigen Lichts, die ich hier entwickelt habe, sind also von den eben erwähnten Ansichten Ritter's, welch n letzteren sich die Wollaston's und Böckmann's in der Hauptsache beygesellen, himmelweit *verschieden* und können überhaupt

---

*) Dafs übrigens die rothen prismatischen Strahlen sich nicht blofs negativ gegen Lichtsauger verhalten, sondern dafs ein seines früher eingesogenen Lichts, durch eine heifse Unterlage, beraubtes Stück kantonscher Phosphor, unmittelbar ins prismatische Roth gebracht, leuchtet, wenn man ihn in die Dunkelheit bringt, habe ich dort gezeigt a. a. O.

von einem unparteyischen Sachverständigen mit *keiner* der bisher bekannten Ansichten verwechselt werden *).

§. 16.

Durch folgenden Versuch glaube ich auch noch geradezu beweisen zu können, dafs im prismatischen Farbenbilde kein solcher elektrischer Gegensatz existirt, wie ihn sich Ritter und Andere dachten. Ich stellte nämlich in das Farbenbild, zwölf Fufs weit vom Prisma,

*) Eben so wenig kann ein unparteyischer Physiker mit Recht diejenige elektrochemische Ansicht, die ich über die Lichtentwickelung bey der Wasserstoffgasverbrennung im 63sten Bande der Annales de Chimie (im July 1807) meines Wissens zuerst, und weit früher als Berzelius, aufgestellt habe, mit der diesen Gegenstand betreffenden Ansicht Winterl's verwechseln. Winterl sah allerdings die Wärme als das Resultat der Vereinigung der beyden Elektricitäten an, und wer könnte so ungerecht seyn wollen, ihm und Ritter'n das Verdienst abzusprechen, die Ersten gewesen zu seyn, die die Elektricität als das *Bedingende des Chemismus* angesehen haben? — Diese denkenden Männer, besonders Ersterer, sahen aber ungeheuer viel mehr, als sie jemals zu beweisen im Stande waren. Für eine Klasse chemischer Phänomene, nämlich für die Metallarborisationen, habe ich am eben a. O. das Bedingende der Polarelektricität auf eine solche Art erwiesen, dafs kein Sachverständiger im mindesten mehr zweifeln kann. Dort stellte ich auch zuerst (1807) die Ansicht auf, dafs die Lichtentbindung bey der Verbrennung das Resultat der Vereinigung von + E und — E, sey. Dies hat Winterl, in Betreff des Lichts, nie behauptet, und ich bin durch eigenes Nachdenken darauf gekommen. Das Licht hielt Winterl (dessen Schriften ich damals 1807, in Paris Chemie studirend, eben so wenig wie die Ritter's kannte) für ein geistiges von den Elektricitäten (seinen begeistenden Principien) sehr verschiedenes Princip, das die Anziehung, die die Bestandtheile des Wärmestoffs unter einander haben, und das Band, durch welches dieselben, nachdem sie zerfallen sind, an den Stoff geknüpft werden, aufheben soll. Eine kurze Darstellung siehe in Kästner's Einleitung in d. n. Ch. p. 80. Ueberhaupt sind, meines Erachtens, die Ideen Winterl's so wenig zusammenhängend, dafs ich schwerlich jene einfache Ansicht aufgefunden haben würde, wenn ich seine Schriften früher gelesen und mich in seine Ideen hineinstudirt hätte. Berzelius hat übrigens, bey Aufstellung seines elektrochemischen Systems, nur das Verdienst, die von mir aufgestellte, die *Wasserstoffgasverbrennung* betreffende, *Grundidee* (in d. Annales de Chimie a. a. O.) *verallgemeinert* zu haben. Gern gestehe ich, dafs meine geringen Kenntnisse nicht hingereicht hätten, ein elektrochemisches System mit der gelehrten Umsicht und mit dem Scharfsinn zu entwerfen, wie dies dem achtungswürdigen Erforscher der Verbindungsverhältnisse wirklich gelungen ist. Dafs ich aber nicht schon 1807 wenigstens eine Skizze eines elektrochemischen Systems zu entwerfen versucht habe, rührt blofs daher, dafs ich immer hoffte, *in allen chemischen Phänomenen die Wirksamkeit der Polarelektricität eben so überzeugend nachweisen zu können, als es von mir in Betreff der Metallniederschläge geschehen ist.*

Dies ist aber bis jetzt weder mir noch einem Andern gelungen.

zwey isolirte Silberstifte hinein, so dafs der eine vom Roth, der andere vom Violet gedeckt wurde. Nun befestigte ich ein empfindliches Froschpräparat an eine Glasröhre und berührte damit die Silberdräthe dergestalt, dafs bald der Nerv mit dem violetten, der Muskel hingegen mit dem rothen Drath in Berührung kam, bald auch wieder umgekehrt. Ich mochte aber den Versuch auch noch so oft und verschiedentlich abändern, so erhielt ich dennoch keine Konfulsionen. Nun aber ist ein solches Froschpräparat das allerempfindlichste Reagens für diejenige Polarelektricität, die durch Trennung der beyden Elemente, der indifferenten Elektricität (± E) und durch Absonderung derselben, mittelst ponderabler Massen ihre Wirkung bey der Wiedervereinigung zu äufsern fähig ist; zwey heterogene Metalle, gehörig mit einander und mit dem Froschpräparat verbunden, bringen in Letzterem die heftigsten Konvulsionen hervor, während sie auf das Hornsilber eine kaum merkliche höchst langsame Wirkung äufsern. Wäre nun, zufolge Ritter's und Anderer Ansicht, das prismatische Roth der Oxigenpol, hingegen das Violet der Hydrogenpol der Farbensäule, so hätten wenigstens, nach so mannigfaltiger Abänderung dieses Versuchs (auch mit nur einem Drath), die Konvulsionen um so weniger ausbleiben dürfen, da Ritter sogar behauptet hat, dieser Hydrogenpol der Säule sey im Stande, das Kalium aus dem ätzenden Kali zu reduciren (m. s. Gehlen's Journ. f. d. Ch. Ph. u. M. Bd. V. p. 317). — !!!

Nach meiner Ansicht könnte man jeden einzelnen Strahl mit einer linienförmigen voltaischen Säule, ohne Einschaltung eines Leiters der zweyten Klasse, vergleichen, nur nicht das prismatische Farbenbild mit der voltaischen Säule. Uebrigens ist leicht einzusehen, dafs eine solche linienförmige Säule, wie ich mir den Strahl denke, weder Elektrometerbewegung noch Muskelkontraktion hervorzubringen vermag; weil in ihr die beyden Elektricitäten nicht vermöge ponderabler Substanzen abgesondert erscheinen, sondern nur unter sich eine momentane Disposition zur Absonderung haben. *Eben so wenig würde diese linienförmige Säule (der Strahl) chemische Veränderungen hervorzubringen fähig seyn, wenn nicht die imponderablen Elemente jedes einzelnen Plattenpaars (± E) *) die wunderbare Eigenschaft besäfsen, sich mit den ponderablen elektropositiven und elektronegativen Bestandtheilen der durchs Licht veränderbaren Substanzen selbst chemisch zu verbinden und von denselben chemisch angezogen zu werden, welcher Umstand jene Disposition zur Trennung der Elemente bis zur wahren Trennung steigert und zu neuen Verbindungen Veranlassung giebt.* Zu dieser Hauptursache der chemischen Wirkung der Strahlen gesellt sich dann auch noch, in den meisten Fällen, der die Wirkung begünstigende Umstand, dafs das Licht in den ihm ausgesetzten Körpern Wasser vorfindet, welches die Stelle des (der linienförmigen Säule fehlenden) Leiters der zweyten Klasse zu vertreten scheint und so mit die Wirkung erhöhet.

*) Sit venia verbo.

*Wirkung des Sonnenlichts auf die blutrothe anthrazothionsaure *) Eisenoxidtinktur, nebst Anwendung derselben auf die Photometrie.*

§. 17.

Bereitung.

Diese Tinktur läfst sich am besten dadurch bereiten, dafs man zu einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxid's in Alkohol eine Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol hinzugiefst und kleine Antheile der dadurch gebildeten blutrothen Flüssigkeit nach dem Abstehen prüft, ob sie durch ferneres Hinzutröpfeln des Kalianthrazothionat's dunkler an Farbe wird, indem sich nach und nach ein Niederschlag bildet (von schwefelsaurem Kali, welches in Alkohol unauflöslich ist), oder ob sie dadurch heller wird, ohne einen Niederschlag zu bilden. Im ersteren Falle mufs man der Flüssigkeit noch Kalianthrazothionat, im letzteren das Eisenoxidsülfat hinzufügen, und auf diese Art das beste Verhältnifs empirisch auszumitteln suchen. Nachdem das schwefelsaure Kali sich nach und nach abgesetzt hat, wird die dunkelblauroth gefärbte Flüssigkeit abgegossen und in einer wohl verstopften Flasche kann sie an einem dunkeln Ort lange unverändert aufbewahrt werden.

Das anthrazothionsaure Kali erhält man am leichtesten, wenn man drey Theile Berlinerblau mit einem Theil Schwefelkali zusammenreibt, einen Tiegel damit fast anfüllt, auf die Masse einen hineinpassenden Deckel von Thon oder Marmor aufsetzt, den Tiegel eine halbe Stunde im Feuer fast roth glühen läfst und nach dem Erkalten die Masse mit Alkohol oder Weingeist auslauget. Während des Glühens entbinden sich viele Ammoniumdämpfe. Man mufs den Tiegel nach beendigter Operation behutsam öffnen, weil sich die Masse gewöhnlich pyrophorisch entzündet. Sollte aber auch diese Entzündung eintreten, so gieſse man nur sogleich eine hinreichende Menge Alkohol auf die ganze Masse, wodurch sie gelöscht und das anthrazothionsaure Kali gelöst wird. Hierauf filtrire man die Flüssigkeit und lasse sie in gelinder Wärme verdampfen, so schiefst das Salz in schönen prismatischen Krystallspiefsen an. Es ist ihm gewöhnlich etwas rothes anthrazothionsaures Eisenoxid bey-

---

*) Bekanntlich hat Porrett die Anthrazothionsäure, die er Schwefelcbyazikäure nannte, entdeckt m. s. Schweiggers Journ. Bd. XVII. p. 258.). Ich habe sie Anthrazothionsäure genannt, obgleich es richtiger wäre, sie Anthrakazothionsäure zu nennen. Das griechische K wird aber so oft im Deutschen wie ein Z ausgesprochen (z. B. in den Worten Anthrazith, Cylinder, Cyane, Cycloide u. s. w.), dafs ich keinen Anstand nehmen zu dürfen glaubte, das kürzere und wohlklingendere Wort beyzubehalten. Meine Abhandlung, diese Säure, deren Bereitungsmethode und Analyse betreffend, befindet sich in Schweiggers Journ. Bd. XX. p. 225. — Früher als Porrett scheinen Winterl (dessen Kunst Blutlauge u. s. w. zu bereiten §. 2.), Rink (n. allg. Journ. d. Ch. I. 407.) und Bucholz (dessen Ausg. v. Gren's Grundr. d. Ch. I. 505.) diese Säure in Verbindung mit anderen Körpern dargestellt zu haben, ohne sie ihrer Natur und ihren Bestandtheilen nach gekannt zu haben.

gemengt, welches man, durch behutsames Zutröpfeln von Kalilösung, in anthrazothionsaures Kali umändern kann.

§. 18.

Entfärbung.

Die herrliche blutrothe Farbe der anthrazothionsauren Eisenoxidtinktur läfst sich durch alle diejenigen Substanzen in die vollkommenste Wasserhelle umändern, die fähig sind, dem Oxid den Sauerstoff zu entziehen, wodurch das Salz in anthrazothionsaures Eisenoxidul verwandelt wird. Das letztere Salz ist stets farbenlos. Man darf die Tinktur nur mit ein wenig Wasser vermengt über blanke Eisenfeile etwa 15 bis 20 Stunden stehen lassen, so verschwindet die Farbe allmälig und sie wird klar wie Wasser. Eine möglichst wasserfreye Tinktur wird durch Eisenfeile entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam entfärbt. Also wird auch in diesem Fall die chemische Wirkung durch die Gegenwart des Wassers bedingt. Die entfärbte Flüssigkeit, in einer offenen Flasche mit engem Halse mehrere Tage im Schatten stehen gelassen, zeigt, wenigstens so lange sie nicht durch Verdampfung viel verloren hat, keine Farbenveränderung; höchstens nimmt sie eine sehr schwache Spur einer röthlichen Nüance an. Wenn aber ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit verdampft ist, so wird das am Rande zurückbleibende Salz wieder roth, indem es den Sauerstoff aus der Atmosphäre anzieht, und wenn alle Flüssigkeit verdampft ist, so bleibt endlich nur das rothe Salz zurück.

Fügt man der wasserhellen Flüssigkeit einige Tropfen flüssige Chlorin bey, so wird die schöne Blutfarbe auf der Stelle wieder hergestellt. Ein Uebermafs von Chlorin zerstört die Farbe ganz, indem es die Säure des Salzes zersetzt.

§. 19.

Entfärbung der blauen Jodinstärke.

Schon oben (§. 8.) erwähnte ich der merkwürdigen Entfärbung, die die blutrothe Tinktur im Sonnenlicht erleidet. Das Oxid wird dadurch eben so, wie mittelst desoxidirender Substanzen, in Oxidül umgewandelt, und die Säure oder der Alkohol wird oxidirt. Dieser Fall gehört also zu dem im §. 5. entwickelten Klassengesetz No. II. Die blaue Jodinstärkelösung wird auch nicht nur durchs Licht (wie ich schon im §. 8. erwähnte), sondern auch durch Stehen über Eisenfeile uud durch Berührung mit vielen andern desoxidirenden Substanzen (sogar durch eine hinreichende Menge Alkohol) nach und nach vollkommen entfärbt. Wenn die Jodin ein einfacher Körper ist, so mufs hier eine Hydrogenation der Jodin statt finden, indem entweder das Wasser zersetzt wird, oder der Wasserstoff der Stärke sich mit der Jodin zu Hydriodinsäure, und diese mit der veränderten (dehydrogenirten) Stärke zu hydriodinsaurem Amylon verbindet. Dafs die entfärbte Jodinstärkelösung Hydriodinsäure enthält, davon kann man sich durch Silbersalpeterlösung überzeugen. Es entsteht damit ein weifser Niederschlag, der sich nicht merklich im kaustischen Ammoniak löst. Fügt man aber

behutsam einige Tropfen flüssige Chlorin zur entfärbten Flüssigkeit, so wird die Hydriodinsäure zersetzt und die blaue Farbe stellt sich augenblicklich wieder ein. Hieraus schliefse ich, dafs es keine weifse Jodinstärkeverbindung giebt, wie dies von Colin und Gaultier (Schweigger's Journ. Bd. XIII. p. 453.) behauptet worden ist. Uebrigens scheinen diese Chemiker und Andere, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, die wesentlichste Bedingung übersehen zu haben, die zur Hervorbringung der blauen Farbe erforderlich ist. Es ist nämlich hiezu die Gegenwart des Wassers durchaus nöthig; denn trockene Jodin, mit trockener Stärke gerieben, wird nicht eher blau, als bis Wasser, sey es durch hygroskopische Anziehung oder durch unmittelbares Zugiefsen, zu der an sich bräunlich aussehenden Masse hinzukömmt. Giefst man einen Tropfen des braun aussehenden Jodinalkohols auf trockene Stärke, so erscheint ein brauner oder braungelber Fleck, der aber augenblicklich schön blau wird, so wie man einen Tropfen Wasser hinzufügt. Die blaue Verbindung scheint demnach ein *Jodinstärkehydrat* zu seyn. Ihre Entfärbung im Licht kann, wie gesagt, der Hydrogenation der Jodin zugeschrieben werden. Es scheint demnach ein drittes Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichts folgendes zu seyn.

III. *Auf Verbindungen, deren Bestandtheile zu einer Hydrogenation und Dehydrogenation inkliniren, wirkt das Licht in der Art, dafs es den elektronegativen Bestandtheil (im angeführten Fall die Jodin) hydrogenirt und den elektropositiven oder auch indifferenten Bestandtheil dehydrogenirt; indem es zugleich seine imponderablen Elemente (± E) den dadurch entstehenden neuen Verbindungen (nämlich der Hydriodinsäure und der veränderten Stärke im angeführten Beyspiel) chemisch abtritt.*

Beyläufig will ich hier noch anführen, dafs die wasserhelle hydriodinsaure Stärkelösung in einer zur Hälfte mit Luft gefüllten Flasche nach mehreren Tagen einen rostfarbigen schleimigen Präcipitat absetzte, welcher, mit der darüber befindlichen Flüssigkeit dem Licht ausgesetzt, nach einer Woche dunkelindigofarbig, und nach längerer Zeit fast schwarz wurde. Dieser Niederschlag möchte wohl jodinhaltige hydriodinsaure Stärke gewesen seyn, und das Schwarzwerden am Licht in der mit Luft und Wasser gefüllten Flasche deutet auf eine Oxidation des Wasserstoffs der Hydryodinsäure, wodurch allmälig konkrete indigofarbige Jodinstärke wieder hergestellt wird. Ueberhaupt hat die Farbe der Jodinstärkelösung gewöhnlich einen Stich ins Violette oder Purpurfarbige, und deshalb bringt auch der gelbgrüne prismatische Strahl das Maximum der chemischen Wirkung darauf hervor (m. s. §. 8).

§. 20.

Wirkung des Lichts.

Durch Analogie wurde ich auf die Vermuthung gebracht, dafs sich die Farbe der blauen Jodinstärkelösung, so wie auch der rothen Eisentinktur, im Sonnenlicht ausbleichen lassen würde. Der erste mit der rothen Tinktur angestellte Versuch schien aber dieser Vermuthung ungünstig zu seyn, denn ich hatte eine mit der koncentrirten dunkelrothen Tinktur angefüllte und verstopfte Flasche acht Tage lang dem Sonnenschein ausgesetzt, ohne

eine Veränderung wahrnehmen zu können. Am neunten Tage erkannte ich jedoch ein deutliches Hellerwerden, welches nun von Tage zu Tage zunahm, so, dafs die Flüssigkeit am zwanzigsten Tage nur noch eine Rosenfarbe hatte, und am einundzwanzigsten Tage endlich vollkommen wasserhell erschien. Unterdessen hatte ich auch schon beobachtet, dafs eine sehr verdünnte hellroth aussehende Tinktur, besonders wenn sie sich in engen Gläsern oder Glasröhren befindet, in einigen Minuten vom heiteren natürlichen Sonnenlicht ausgebleicht werden kann. Während der 21 Tage war meistens trübes Wetter gewesen; es war daher zu erwarten, dafs bey heiterem Wetter dieselbe Flüssigkeit in derselben Flasche schneller ausgebleicht werden würde. Nachdem ich also die Flasche geleert hatte, füllte ich sie wieder mit einem zurückbehaltenen, an einem finstern Ort aufbewahrten, Rest der angewandten dunkelrothen Tinktur, verstopfte sie, und stellte sie an den nämlichen Ort, an welchem sie sich zuerst befunden hatte und wo sie täglich 10 Stunden lang von den Sonnenstrahlen getroffen wurde. Diesmal, bey günstigerer Witterung, fand ich die Tinktur schon nach 15 Tagen vollkommen wasserhell. Hieraus ergiebt es sich: dafs man die mittleren Lichtintensitäten zu einer und der anderen Zeit mit einander vergleichen kann; *sie verhalten sich nämlich umgekehrt wie die Zeiten, die zur Entfärbung erforderlich gewesen sind.* Im angeführten Beyspiel also wie 15 : 21, d. h. wenn während der 21 trüben Tage die mittlere Lichtintensität = 15 angenommen wird, so ist in den 15 heiteren Tagen die mittlere Lichtintensität = 21 gewesen.

§. 21.

Die Farbenintensität der blutrothen Tinktur läfst viele *Vergleichungsgrade* der Lichteinwirkung beobachten, und deshalb scheint sie sich vorzüglich zu einem chemischen Photometer zu schicken. Sie gewährt auch den Vortheil, dafs die schon ausgebleichte Flüssigkeit aufs Neue angewandt werden kann, wenn man sie bey freyem Zutritt der Atmosphäre allemälig verdampfen läfst und den Rückstand wieder in Alkohol löst (m. s. §. 18.). Die best-Vorrichtung, um die Flüssigkeit als Photometer zu benutzen, möchte wohl darin bestehen, dafs man sich mehrere Fläschchen von verschiedenem Kalibre, die die Form der mit kurzen Röhren versehenen Thermometerkugeln haben könnten, verfertigen lasse, und davon einige als *Beobachtungs-*, andere als *Vergleichungsinstrumente* anwende. Letztere müfsten mit der Tinktur von verschiedenem Grade der Verdünnung, erstere hingegen stets mit einer und derselben unveränderten Tinktur angefüllt seyn. Die Vergleichungsinstrumente müfsten nie dem Sonnenlicht direkt ausgesetzt und, wenn man sie nicht braucht, in einem dunkeln Kästchen aufbewahrt werden. Es ist leicht einzusehen, dafs, wenn man nur ganz gleiche Beobachtungs- und ganz gleiche Vergleichungsinstrumente anwendet, man die Lichtintensitäten an verschiedenen Orten der Erde sehr gut wird vergleichen können, welches zu interessanten Beobachtungen für die Zukunft reichen Stoff darbietet. Die Fläschchen müssen übrigens genau verschlossen und die darin befindliche Flüfsigkeit gegen den Zutritt der Atmosphäre geschützt seyn. — Wo es auf Genauigkeit eben nicht ankömmt, da möchte wohl

ein an der Schmelzlampe aus Glas verfertigtes Instrument, wie Fig. I. anzeigt, zweckmäfsig seyn. Nimmt man die beyden Glasstöpsel *a* und *b* hinaus, so wird sich das Instrument leicht mit der rothen Flüssigkeit anfüllen lassen. Man stecke nun den Stöpsel *a* ein, tauche das Ganze eine Weile in heifses Wasser, und wenn die Flüssigkeit sich gehörig ausgedehnt und das Niveau nahe bey *b* erreicht hat, so setze man auch den eingeriebenen Stöpsel bey *b* auf. Wird nun das Instrument dem Sonnenlicht ausgestellt, so wird die Kugel No. 1. zuerst, dann No. 2, dann Nro. 3. und so fort, allmälig wasserhell erscheinen und die verschwundenen Lichtmengen werden sich verhalten wie der Inhalt der gefärbten Kugeln oder wie die Würfel der Diameter derselben. Da das Instrument so eingerichtet werden kann, dafs alle Stunden oder auch alle zwey Stunden immer die nächstfolgende Kugel, wenn nämlich die Sonne es unverändert heiter bescheint, entfärbt wird; so kann es nicht nur als Photometer, sondern auch an heitern Tagen, wenigstens mit eben dem Nutzen, als *chemische Sonnenuhr* angewandt werden, wie die Blumen in Linné's Blumenuhr.

Dies chemische Photometer ist freylich ungleich weniger empfindlich als das von Leslie vorgeschlagene physische. Das meinige hat aber den Vorzug, dafs es ausschliefslich nur die specifische Wirkung des Lichts, das Leslieschе hingegen nicht diese, sondern ausschliefslich nur eine Nebenwirkung desselben, nämlich die durch das Licht in den Körpern erregte *Wärme*, anzuzeigen vermag.

§. 22.

Auch sogar gegen die Lichtentwickelung einer hellen Flamme ist die verdünnte rothe Eisentinktur empfindlich. Ein damit gefülltes wohlverstopftes Fläschchen näherte ich der Flamme einer mit ihrem Glascylinder versehenen Argandschen Lampe bis auf 1 Zoll. Die angewandte Flüssigkeit hatte die Farbe des rothen Champagner (oeil de perdrix). Innerhalb 30 Minuten war die Farbe dergestallt ausgebleicht, dafs nur noch eine Spur von Gelb wahrzunehmen war. Die Flasche war während dieser Zeit nur ein wenig warm geworden, so dafs sie sich überall mit den Händen anfühlen liefs. Ich füllte sie nun aufs Neue mit einem zurückbehaltenen Rest derselben Tinktur und stellte sie an einem wenig heitern Tage in den ziemlich matten Sonnenschein, in welchem sie erst nach 75 Minuten denselben Grad der Ausbleichung erlitt. Wollte man nun die mittleren Lichtintensitäten (oder die mittleren Lichtmengen in einer gegebenen Zeit), die auf die Flüssigkeit einwirkten, mit einander vergleichen, so würde die der Argandschen Lampe durch 75, und die des matten Sonnenscheins durch 30 auszudrücken seyn. Wollte man aber die Lichtintensitäten der leuchtenden Körper selbst, an ihrer Oberfläche, mit einander vergleichen, so müfste man im angeführten Beyspiel vorerst die Entfernung der Erde von der Sonne in Zollen ausdrücken. Es sey diese Zahl, die ich ihrer vielen Ziffern wegen nicht herschreiben mag, = a und die Entfernung der Flüssigkeit von der Flamme = 1; so wird die Lichtintensität der Sonne an ihrer Oberfläche sich zu der Flamme der Argandschen Lampe an ihrer Oberfläche verhalten, wie $a^2 \times 30 : 1^2 \times 75$, oder wie $a^2 \times 30 : 1 \times 75$. Bey dieser Rechnung ist derjenige

Verlust nicht berücksichtigt worden, den die Sonnenstrahlen, besonders an trüben Tagen, durch Dünste und durch die Luft erleiden. An recht heiteren Tagen wurde eine sehr verdünnte hellrothe Eisentinktur, in demselben Fläschchen, schon innerhalb 30 Minuten im Sonnenschein eben so sehr entfärbt, als es an trüben Tagen kaum in der doppelten Zeit erfolgte.

§. 23.

Koncentrirtes Licht.

Man kann durch Koncentration des natürlichen Sonnenlichts, mittelst eines Hohlspiegels, die Farbe der blutrothen Eisentinktur, und die der saphyrblauen Jodinstärkelösung so schnell in's vollkommenste Wasserhell umwandeln, dafs es das Ansehen eines die Augen ergötzenden chemischen Wunders erhält. Füllt man zwey enge cylindrische Krystallfläschchen, das eine mit der gesättigten blutrothen, das andere mit der gesättigten saphyrblauen Flüssigkeit an, und läfst man nun das Sonnenlicht durch einen Hohlspiegel koncentrirt mitten in diese Flüssigkeiten hineinfallen, so werden sie in einigen Minuten, je nachdem der Grad der Färbung ist, schneller oder langsamer, immer aber augenscheinlich, an der beschriebenen Stelle völlig ausgebleicht. Oft trauet man seinen Augen kaum, wenn man sieht, wie das herrlichste Blau, das herrlichste Roth, in einigen Augenblicken, durch die schönsten Zwischennüancen, allmälig ins vollkommenste Wasserhell übergehet. Diese Erscheinungen sind in der That ein treffendes Bild der Vergänglichkeit durch's Licht! —

Man könnte vielleicht glauben, dafs diese Ausbleichung keine specifische Wirkung des Lichts, sondern Wirkung der durchs Licht erregten Wärme ist. Allein die gesättigt rothe Eisentinktur wird selbst in der Siedhitze (wie ich weiter unten zeigen werde) nicht merklich verändert, und in meinen Versuchen mit dem Hohlspiegel wurden die Flüssigkeiten nicht über 40° bis 50° R. erwärmet. Die blaue Jodinstärkelösung in einer starken wohl verstopften Flasche verschlossen, und diese dann eine Weile in siedendes Wasser getaucht, wird freylich auch wasserhell, läfst man aber die Flasche erkalten, ohne sie zu öffnen, so wird die Flüssigkeit wieder blau, und dies kann man so oft wiederholen, als allo Jodin noch nicht völlig in Hydriodinsäure (mittelst des Wasserstoffs der Stärke oder des Wassers u. s. w.) umgewandelt worden ist. Diese Ausbleichung in der Hitze rührt wahrscheinlich daher, dafs 1) ein Antheil der Jodin in Hydriodinsäure umgeändert wird, und 2) ein anderer Antheil sich von der Stärke, wegen der grofsen Flüchtigkeit dieser Substanz, trennt, dabey aber doch im Wasser gelöst bleibt und beym Erkalten sich aufs Neue mit der Stärke verbindet. Man kann sich aber leicht überzeugen, dafs auch die Ausbleichung der blauen Jodinstärkelösung im Licht von einer specifischen Wirkung desselben (und nicht von der dadurch erregten Wärme allein) herrührt; denn wenn man zwey gleiche Glasröhren mit der blauen Flüssigkeit anfüllt, nun die eine mit schwarzem Papier bewickelt in die Sonne stellt, die andere aber unbekleidet daneben, so wird letztere in kurzer Zeit wasserhell erscheinen, während die erstere unverändert bleibt. Wenn also koncentrirtes Licht auf die Jodinstärke-

lösung fällt und dafür gesorgt wird, dafs sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erhitzt; so kann die in dem Sammelplatz der Strahlen erregte Wärme zwar einen kleinen Antheil an der Entfärbung haben (bey der rothen Tinktur hat sie nicht einmal diesen kleinen Antheil), die gröfste Wirkung aber ist die *specifische des Lichts* (m. s. auch §. 8.).

§. 24.

Ein cylindrisches Krystallfläschchen füllte ich mit der in so weit durch Alkohol verdünnten rothen Eisentinktur an, dafs sie die Farbe des rothen Johannistraubensafts hatte, auch wohl noch etwas gesättigter roth erschien. Nun verstopfte ich das Fläschchen und liefs, mittelst eines gläsernen Hohlspiegels, das heitere Sonnenlicht koncentrirt darauf fallen, doch so, dafs die Flüssigkeit noch lange nicht ins Sieden gerathen konnte. Der reflektirte Lichtkegel bildete auf einer Stelle der Flüssigkeit einen kreisrunden Fleck, dessen Diameter etwas kleiner war als der der Basis des cylindrischen Gläschens. Letzterer betrug $\frac{1}{2}$ Zoll 2 Linien und der Diameter des Lichtkreises mafs $\frac{1}{4}$ Zoll., In vier Minuten ging die Farbe der Flüssigkeit aus dem Blutroth durch alle Nüanzen des Scharlach- und Rosenroths ins reinste *Wasserhell* über. Den wasserhellen Kreis sahe ich einige Sekunden innerhalb des herrlichsten Roth der übrigen Flüssigkeit mitten in derselben bestehen *). Nach und nach senkten sich lichte Wolken von Scharlach aus dem oberen unverändert rothen Theil in den wasserhellen hinab und allmälig glich sich das Ganze zu einem einzigen prächtigen Hellroth aus. Der Diameter der Kreisfläche des Hohlspiegels betrug 9 Zoll. Sämmtliche Lichtstrahlen, die auf diese Kreisfläche fielen, wurden also auf eine Kreisfläche zusammengebracht, die nur $\frac{1}{4}$ Zoll im Diameter hatte. Folglich mufste die Menge der Lichtstrahlen, die sich auf diese letztere Kreisfläche versammelt hatten, zu der auf der ersteren fallenden Menge verhalten, wie $9^2 : 0{,}5^2 = 81 : 0{,}25$. Ich war nun neugierig zu wissen, ob an demselben heiteren Tage eine neue Portion derselben Flüssigkeit, mit der ich dieselbe Flasche zum zweytenmal ganz anfüllte, innerhalb $\frac{81}{0{,}25} \times 4 = 1296$ Minuten, oder innerhalb 21 Stunden 36 Minuten vom natürlichen Sonnenlicht (ohne Hülfe des Hohlspiegels) ausgebleicht werden könnte. Es hielt schwer, den Versuch mit Genauigkeit anzustellen, weil es in unserem Klima (Kurlands) wenige Tage im Jahre giebt, die vollkommen heiter sind, und selbst an sehr heitern Tagen doch noch, nur gar zu oft und abwechselnd, Wolken und Dünste die Sonnenscheibe verdunkeln. Ich mufste deshalb den angefangenen Versuch bis auf einige Tage später aufschieben, fand aber nachher, dafs bey hellem Son-

*) Würde man breite Flaschen anwenden, diese mit Pappe, in welcher man Figuren, Häuser, Bäume u. s. w. ausgeschnitten hätte, bekleben und dann ein starkes Licht darauf fallen lassen, so könnten diese Figuren in der rothen Flüssigkeit eine Weile wasserhell erscheinen und würden eine künstliche Fata Morgana vorstellen, bey welcher die Gegenstände selbst hell, das sie umgebende Mittel aber farbig aussehen würde.

nenschein 21 Stunden Bestrahlung hinreichten, die in der wohlverstopften Flasche befindliche Tinktur zu entfärben. Nach jedesmaliger Bestrahlung wurde die Flasche, wenn z. B. Trübung der Luft sich ereignete, in einem (dunkeln) Kästchen verschlossen und dann wieder bey heiterem Wetter dem Sonnenschein blofsgestellt. Oefters trat die Entfärbung noch schneller ein, besonders schien das der Fall zu seyn, wenn ich nur in den Morgenstunden, von 6 bis 11 Uhr, das heitere Sonnenlicht wirken liefs. Diese Abweichungen deuten auf eine häufige Veränderung der natürlichen Lichtintensitäten, die wir, wenn sie nicht sehr auffallend sind, gewöhnlich gar nicht wahrnehmen. Zugleich ergiebt es sich aus allen diesen Beobachtungen: 1) dafs sich die Lichtintensitäten *vergleichend* messen lassen: *a) durch den Färbungsgrad der rothen Tinktur in gleichen Zeiträumen; b) durch die Zeiträume, die zur Entfärbung derselben bis auf einen bestimmten Grad erforderlich sind; und* 2) *dafs sich die beobachteten Lichtintensitäten unter einander umgekehrt, wie diese Zeiträume, verhalten.*

§. 25.

Merkwürdiger Gegensatz der chemischen Wirkungen des Sonnenlichts.

Da ich anfänglich glaubte, dafs die im Licht wasserhell gewordene Tinktur in der Dunkelheit der Nacht ihre schöne rothe Farbe wieder erhalten würde, wenn man ihr den Zutritt der Atmosphäre nicht verweigerte*), so füllte ich ein enges cylindrisches Krystallfläschchen mit der rothen anthrazothionsauren Eisentinktur fast an, verstopfte die Mündung mit einem Kork und steckte eine Stecknadel zwischen letzteren und das Glas, damit der Luftzutritt *im geringen Grade* frey bliebe. Nun band ich das Glas vor einem gegen Mittag gelegenen Fenster an einen Nagel und beobachtete es täglich zwey Monate (May, Juni) lang. Ich übergehe die einzelnen Beobachtungen und setze nur die *Hauptresultate* her: An recht *heiteren auf einander folgenden Tagen* fand ich die Flüssigkeit immer gegen 10 Uhr Morgens vollkommen *wasserhell*, aber zu meinem gröfsten Erstaunen wurde sie, nachdem sie um 10 Uhr *farbenlos* erschienen war, *gegen die Mittagszeit immer wieder stark geröthet.* Von 3 Uhr Nachmittags nahm die Farbe wieder ab, und wenn die Sonne heiter genug geschienen hatte, so, dafs die Flüssigkeit vor Eintritt der Nacht aufs Neue wasserhell wurde, so blieb sie in diesem Zustande bis zum nächsten Morgen vor Sonnenaufgang, oder hatte sich wenigstens nicht merklich verändert. Sie wurde alsdann gewöhnlich erst den *folgenden Mittag*, wenn die Sonne heiter schien, *geröthet.* War aber, nach erfolgter Röthung um die Mittagszeit, der darauf folgende Nachmittag trübe, so blieb die Flüssigkeit deutlich roth bis zum nächsten Morgen, und fing an sich zu *entfärben*, nachdem sie eine oder ein paar Stunden von der Morgensonne beschienen worden war. Zwischen 9 und 11 Uhr wurde sie dann wieder *wasserhell*, und zwischen 11 und 12 Uhr wieder *um so stärker*

*) Wie dies mit der salzsauren Eisentinktur der Fall ist.

roth, je heiterer die Sonne um diese Zeit schien. — Dies ist das Hauptresultat; das ich nach mehreren auf einander folgenden Tagen erhielt.

Obgleich es nun zwar ganz richtig ist, dafs um 10 Uhr Morgens, wenigstens an heiteren Sommertagen, die Lichtintensität ihr *Maximum* erreicht, weil später, gegen Mittag, die gröfsere Wärme ein stärkeres Ansammeln der von der Erde aufsteigenden Dünste verursacht (die sich in höheren und kühleren Regionen nebelförmig niederschlagen), so wäre es dennoch absurd gewesen, der Tinktur gleichsam zu Gefallen, anzunehmen, dafs am hellen Mittage die Lichtintensität geringer als in der Nacht sey. Vielmehr schlofs ich hieraus 1) *dafs, wenn die Luft freyen Zutritt (mehr oder weniger) zu der anthrazothionsauren Eisenoxidtinktur hat, letztere als photometrische Substanz nicht dienen kann, indem sie alsdann zu Irrthümern Veranlassung geben würde;* 2) *dafs hingegen das ungefärbte Licht allezeit im Verhältnifs seiner Intensität entfärbend auf die Tinktur einwirkt, wenn dieselbe gegen jeden anderweitigen Einfluss hinreichend gesichert ist, und dafs sie folglich, im letzteren Fall als, Photometer zu benützen ist.*

Ich wende mich nun zur Untersuchung des so eben erwähnten merkwürdigen Phänomens und will das Problem zu lösen suchen.

§. 26.

Warum wird die rothe anthrazothionsaure Eisenoxidtinktur, wenn sie während mehreren aufeinander folgenden heiteren Frühlings- oder Sommertagen dem freyen Sonnenschein ausgesetzt ist und die freye Luft einigermafsen freyen Zutritt hat, regelmäfsig in den Morgen- und Abendstunden entfärbt und dagegen um die Mittagszeit wiederum stark geröthet?

So lange, als sich die rothe Tinktur in einer völlig angefüllten und genau verstopften Flasche befindet, wirkt das Licht allemal desoxidirend auf das Eisenoxid und oxidirend auf den Alkohol, oder vielmehr auf die Anthrazothionsäure. Diese Flüssigkeit gehört demnach in die Kategorie des Klassengesetzes No. II. §. 5. Dafs die *Säure*, und nicht der Alkohol allein, die Oxidation erleidet, wird dadurch wahrscheinlich, weil es wenigstens zuverlässig dann statt findet, wenn die atmosphärische Luft freyen Zutritt zur Flüssigkeit hat. Befindet sie sich in einer offenen Flasche und läfst man, mittelst eines Hohlspiegels, das Sonnenlicht koncentrirt, von der Seite, darauf fallen, so wird die Flüssigkeit nicht nur entfärbt, sondern auch stark *getrübt*, indem sich ein grauweifser Präcipitat bildet, der aus Eisenoxidül mit Schwefel gemengt zu bestehen scheint. Auch fand ich die Anthrazothionsäure völlig zersetzt, nachdem die mit der atmosphärischen Luft einigermafsen in Berührung gestandene Tinktur zwey Monate lang dem natürlichen Sonnenschein ausgesetzt gewesen war. Diese Flüssigkeit befand sich in einer zwar verstopften, aber zur Hälfte mit Luft gefüllten nicht hohen Flasche. Als sie nach zwey Monaten gar keine Veränderung ihrer Farbe, weder im Mittagssonnenschein, noch auch zu einer andern Tageszeit, merken liefs, steckte ich eine Stecknadel durch den Kork, in der Absicht, die Luft ein wenig innerhalb der Flasche zu

erneuern. Die Nadel wurde in ein paar Tagen innerhalb der Luft der Flasche *schwarz*, wie von *Schwefelwasserstoffgas*, und als ich die Flüssigkeit untersuchte, fand ich, dafs sie weder salzsaure Eisenoxidlösung, noch auch schwefelsaure Kupferlösung, die mit grünem Eisenvitriol versetzt war, im mindesten veränderte, folglich *keine Spur* mehr von *Anthrazothionsäure* enthielt. Dagegen roch die Flüssigkeit *stark nach Essig*, und mit Natron versetzt, erhielt ich daraus *essigsaures Natron*, das, mit Vitriolöl behandelt, unverkennbare Dämpfe von *Essigsäure* ausstiefs. Auf den Boden der Flasche hatte sich Eisenoxid, in Form eines gelben Niederschlages, abgesetzt, der, mit ätzender Kalilauge behandelt, roth wurde. Dieser Präcipitat schien aber keinen Schwefel zu enthalten, der schon als Schwefelwasserstoffgas entwichen war. Die essigsaure Flüssigkeit enthielt auch noch *Ammoniak*, welches durch Kalilauge ausgetrieben werden konnte.

§. 27.

Das Erste, was mir einfallen mufste, um die Röthung der wasserhellen Tinktur bey heiterem Sonnenschein, in den Mittagsstunden, zu erklären, war natürlich die um die Mittagszeit statt findende *gröfsere Wärme*. Ueber den Einfluss derselben stellte ich nun folgende Beobachtungen an:

Wirkung der dunklen Wärme bey Ausschlufs der Atmosphäre.

Dunkle Wärme wirkt auch für sich allein entfärbend auf die in einer verschlossenen Flasche befindliche rothe Tinktur; jedoch mufs sie, um dies deutlich wahrnehmen zu können, von einem höheren Grade angewandt werden, als die der Siedhitze des Wassers ist. Zu dieser Behauptung halte ich mich durch folgende Beobachtung berechtigt. Ich tauchte eine mit der rothen Tinktur angefüllte wohl verschlossene starke Flasche eine Stunde lang in siedendes Wasser, ohne eine Veränderung der Farbe wahrnehmen zu können. Als ich aber denselben Versuch mit einer sehr verdünnten Tinktur, die nur die Farbe des rothen Champagners hatte, wiederholte, überzeugte ich mich, dafs sie nach anderthalb Stunden zwar nur wenig, aber unverkennbar *heller* geworden war. Hieraus schliefse ich, dafs dunkle Hitze von höheren Graden, wie z. B. die des erhitzten Quecksilbers oder Oeles, eine *stärkere Entfärbung* hervorbringen würde, besonders da dies für so viele andere farbige Substanzen, bey freyem Zutritt der Atmosphäre, bewiesen worden ist (Thenard und Gay-Lussac in Recherches physico-chimiques T. II. p. 202.). Geringere Wärmegrade, als z. B. 40° bis 50° R., veranlafsten selbst nach mehreren Stunden gar keine Farbenveränderung. Dagegen wurde dieselbe Flüssigkeit, dem Sonnenlicht blofs gestellt, in kurzer Zeit wasserhell, obgleich ein daneben gestelltes Thermometer kaum bis auf 38° R. stieg.

§. 28.

Wirkung der Wärme bey Zutritt der Atmosphäre.

Bey freyem Zutritt der Atmosphäre erleidet die rothe Tinktur in der Wärme man-

cherley Veränderungen, die von dem Grade der Wärme und andern Umständen abhängen. Giefst man etwas von der mittelst Eisenfeil, oder auch im Licht, entfärbten wasserhellen Tinktur in ein Uhrglas und erhitzt sie bis nahe zum Sieden, so bildet sich allmählig ein *grauweifser* Rückstand von *anthrazothionsaurem Eisenoxidül*, der *keine Spur von Roth* zeigt, und sich so lange in diesem Zustande erhält, als das Glas *warm* ist. In dem Mafs, als sich die Masse *abkühlt*, zieht sie *Feuchtigkeit* aus der Luft und mit dieser zugleich den *Sauerstoff* an (oder auch vielleicht indem das angezogene Wasser allmälig wieder verdampft) und wird dadurch in *rothes* anthrazothionsaures Eisenoxid umgewandelt. Das Anhauchen beschleunigt die Färbung. Läfst man die wasserhelle Flüssigkeit in dem Uhrglase in der gewöhnlichen Temperatur verdampfen, so wird die Flüssigkeit (die noch nicht verdampft ist) zwar selbst nicht roth, es bildet sich aber ein *rother Rand* um dieselbe, und wenn man um diese Zeit die Flüssigkeit umschwenkt, so wird sie *roth*, indem sie den *Rand auflöset*. Auch wenn die Flüssigkeit im Sonnenlicht heiterer Sommertage von selbst verdampft, bleibt ein rother Rückstand zurück, so wie aber die künstliche Wärme ungefähr über 50° R. steigt, bleibt nach der Verdampfung nur *ungefärbtes* anthrazothionsaures Eisenoxidül zurück. Hieraus ergiebt es sich also: dafs zwar die *Verdampfung* die Bildung des *rothen* Rückstandes aus der farbenlosen Tinktur *begünstigt*, dafs sie aber auch, wenn sie *zu stark* ist oder *zu schnell* vor sich gehet, die Bildung desselben *verhindert*. Uebrigens ist dies Phänomen der rothen Randbildung, welches dadurch entsteht, dafs das konkrete feuchte Salz den Sauerstoff der Atmosphäre absorbirt, durchaus nicht mit derjenigen Röthung zu verwechseln, die die Flüssigkeit selbst, ohne dafs sich erst ein rother Rand bildet, und ohne dafs sie eine merkliche Verdampfung erleidet, im Mittagssonnenschein erfährt. Das letztere Phänomen ist von der Verdampfung unabhängig, denn man kann dabey keine merkliche wahrnehmen (wenn nämlich die Flüssigkeit sich in einer Flasche befindet, die Luft enthält und genau verstopft ist, oder wenn der Zutritt der Luft nur in einem geringen Mafse, mittelst einer Stecknadel, die durch oder längs den Stöpsel geht, unterhalten wird, §. 25.); wohl aber ist es einer *Sauerstoffabsorption* aus der Luft *durch die Flüssigkeit selbst* (also nicht durch das konkrete Salz) *zuzuschreiben*.

Diese Sauerstoffabsorption mittelst der Flüssigkeit selbst kann auch durch *dunkle Hitze* bewirkt werden. Ich füllte ein kleines Fläschchen bis zur Hälfte mit der wasserhellen Tinktur, verstopfte es leicht und stellte es über ein Kohlenbecken in einer solchen Entfernung von diesem, dafs ein neben dem Fläschchen gestelltes Thermometer während der ganzen Zeit des Versuchs nicht unter und auch nicht über 48° R. stieg. Nach zwey Stunden war die Flüssigkeit deutlich roth, ohne dafs sie viel von ihrer Masse, durch Verdampfung in der leicht verstopften Flasche, verloren, und ohne dafs sich ein rother Rand an der Oberfläche derselben gebildet hatte. Als ich aber die Flasche aufs Neue mit derselben wasserhellen Tinktur (davon ich gleich Anfangs eine Portion zurückbehalten hatte) zur Hälfte anfüllte, und sie übrigens ganz auf dieselbe Weise dem Kohlenbecken in so weit näherte, dafs das Thermometer 58° R. anzeigte, wurde die Flüssigkeit *gar nicht roth*, obgleich der Ver-

auch drey Stunden lang dauerte, es hatte sich aber an der Oberfläche ein *grauer Rand* von *anthrazothionsaurem Eisenoxidül* gebildet und der Verlust der Flüssigkeit, an Masse, mittelst der Verdampfung, war bedeutend. Diese rückständige Flüssigkeit war noch immer farbenlos, aber etwas *trübe* geworden. Ich stellte sie an einen dunklen (nicht erwärmten) Ort und fand sie den folgenden Tag deutlich *röthlich*, welches mit derjenigen wasserhellen Tinktur, die gar nicht erhitzt worden war, nicht statt fand; so dafs es scheint, als wenn die dreystündige Hitze die Tinktur *disponirt* habe, später, nach der Erkaltung, den Sauerstoff aus der Atmosphäre zu absorbiren. Den grauen Rand hatte ich, gleich nachdem ich die Flasche vom Kohlenbecken entfernte, durch Umschwenken der Flüssigkeit, darin aufgelöst.

§. 29.

Es bleibt demnach noch unentschieden, ob die Röthung der entfärbten Tinktur im Mittagssonnenschein von Umständen abhängig ist, deren Einflufs bey der chemischen Wirksamkeit der Strahlen man bis jetzt noch gar nicht kennt, und ob auch diese Wirkung eine *specifische* des Lichtes ist, oder ob sie doch vielleicht einer *Nebenwirkung* des Lichts, nämlich der *gröfsern Wärme*, die um die Mittagszeit in der Atmosphäre statt findet, zuzuschreiben ist? — Diese letztere Meinung fällt aber, bey reiferer Ueberlegung, von selbst weg, wenn man nämlich bedenkt, 1) dafs während meiner im §. 25. erwähnten Beobachtungen die Röthung sich, selbst an kühlen Tagen (im May) öfters in Zeit von einer halben oder ganzen Stunde um die Mittagszeit deutlich einstellte, obgleich ein neben der Tinktur in den Sonnenschein gestelltes Thermometer nur bis auf 30 Grad stieg, und dagegen die wasserhelle mit der Luft in Berührung stehende Tinktur von einem gleichen Grade dunkler Wärme, selbst nach zwey Stunden, *keine* merkliche Farbenveränderung verrieth, welche erst bey einem weit höhern Grade dunkler Wärme (nämlich bey 45° R. §. 28.) in dieser Zeit wahrgenommen werden konnte; 2) dafs die Temperaturzunahme der Atmosphäre in den Mittagsstunden von dem mehr senkrechten Stande der Sonnenstrahlen gegen den Erdboden abhängt, wodurch letzterer stärker, als in den Morgen- und Abendstunden, erhitzt, und diese gröfsere Wärme der Luft allmälig mitgetheilt wird. Da nun aber während meiner Beobachtungen (§. 25.) die Tinktur, die sich in einem cylindrischen weit *mehr hohen* als *breiten* Fläschchen befand, welches *senkrecht* gestellt war, gerade in den Morgen- und Abendstunden am meisten senkrecht von den Sonnenstrahlen getroffen wurde (indem nämlich alsdann die Strahlen *senkrecht* auf *die Seitenwände* des Glases, zu Mittage hingegen mehr senkrecht auf den Stöpfsel desselben fielen), da sie ferner in den Morgenstunden (wenn nämlich der Nachmittag des vorhergehenden Tages trübe, oder das Sonnenlicht von der Flasche abgehalten worden war) oft eine rothe Farbe hatte) um 10 Uhr aber *ausgebleicht* und gegen Mittag wieder *roth* wurde, und es übrigens bekannt ist, dafs sich alle Körper im Verhältnifs ihrer Gefärbtheit im Sonnenlicht erwärmen, so mufste zuverlässig die Wirkung durch Mittheilung der um einige Grade erhöheten Temperatur der

Atmosphäre zu Mittage durch diejenige Temperaturzunahme *kompensirt* werden, die die Flüssigkeit selbst, vermöge ihrer Gefärbtheit und des sie mehr senkrecht treffenden Lichts, in den Morgen- und Abendstunden erlangte. Diese Betrachtungen beweisen auch zugleich, dafs die Färbung um die Mittagszeit nicht etwa von der *Summe* beyder Wirkungen, nämlich der atmosphärischen Temperaturzunahme und dem Einflufs des Lichts, bedingt wird.

§. 30.

Um den Leser nicht in den Wirbel von Gedanken mit hineinzuziehen, in den ich während der Untersuchung dieses *abstrusen* Phänomens gerathen war, um ihm die *Enträthselung* desselben zu *erleichtern*, will ich nur gleich einen *Hauptversuch* anführen, der höchst *einfach* aber völlig *entscheidend* ist und offenbar beweist:

1) *dafs die Färbung der Tinktur zu Mittage keinesweges von der gröfseren Wärme, die die Atmosphäre um diese Zeit angenommen hat, sondern von einer specifischen Wirkung des Lichts abhängt, die sich hier durch einen höchst merkwürdigen, bisher noch nie beobachteten Gegensatz der chemischen Thätigkeit in den Morgen- oder Abend- und in den Mittagsstunden äufsert;*

2) *dafs dieser Gegensatz der chemischen Wirksamkeit des Lichts von zwey Umständen bedingt wird, nämlich a) dadurch, dafs in den Morgen- und Abendstunden die Lichtstrahlen, wenn sie mit der oberen Horizontalfläche der Flüssigkeit fast parallel laufen, aus einem nicht-oxidirenden Medio, wie z. B. aus Glas (den Seitenwänden der Flasche, darin sich die Tinktur befindet); — hingegen b) in den Mittagsstunden, wenn sie mehr senkrecht auf die Horizontalfläche der entfärbten Tinktur fallen, aus einem oxidirenden Medio, wie z. B. aus dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft, unmittelbar in die Flüssigkeit eindringen.*

Versuch.

Von zwey ganz gleichen nicht hohen Krystallfläschchen von dünnem Glase wurde das eine mit schwarzem dünnem, aber dichtem Papier seiner ganzen Höhe nach, aber nur bis auf $\frac{4}{5}$ seines ganzen cylindrischen Umfanges, mittelst flüssigen Buchbinderkleisters, bekleidet. Ein Fünftheil vom cylindrischen Umfange des Glases blieb absichtlich unbekleidet, um dadurch nach dem gleichfalls unbekleideten Boden der Flasche hindurchsehen und die Veränderungen wahrnehmen zu können, die eine darin hineinzugiefsende Flüssigkeit erleiden könnte. Nachdem das Papier völlig angetrocknet war, wurden beyde Fläschchen bis auf $\frac{1}{4}$ ihrer ganzen Höhe (die noch nicht 2 Zoll betrug) mit der wasserhellen anthrazothionsauren Eisenoxidültinktur gefüllt und an einem heiteren Sommertage (im July), um 12 Uhr Mittags, zu gleicher Zeit in den Sonnenschein gestellt. Beyde Fläschchen standen neben einander auf einer und derselben Unterlage vor dem offenen Fenster; das mit dem dunkeln Papier bekleidete war mit der Papierfläche dem Licht zugekehrt, damit die Flüssigkeit nicht

direkt von den Strahlen getroffen werden, wohl aber den *Einfluſs ihrer Wärmeerregung* in der dunkeln Bekleidung, durch *Mittheilung*, erfahren konnte. In einer halben Stunde war die Tinktur in der *unbelegten Flasche deutlich roth*, und um 1 Uhr Nachmittags war sie *röther* als Johannistraubensaft. Die Flüssigkeit in der *bekleideten* Flasche war dagegen noch um 2 Uhr vollkommen *wasserhell* und *blieb* es sogar den ganzen Tag hindurch *).

Dieser lehrreiche Versuch gehört nicht etwa zu denen, die, wie so viele von manchen Physikern im prismatischen Spektrum angestellte, ein zweifelhaftes Resultat liefern. Die Wirkung ist nicht nur unverkennbar, sondern sie ist höchst auffallend und bleibt, unter den angeführten Umständen, nie aus. Oft habe ich ihn wiederholt, auch öfters die Bekleidung wechselsweise von einer Flasche auf die andere gebracht, weil ich befürchtete, daſs vielleicht die Form oder die Materie der Flasche irgend einen Einfluſs haben könnte, aber jedesmal war dessen ungeachtet der Erfolg ganz genau derselbe. Das bekleidete Fläschchen war während des Versuchs ein wenig *wärmer* geworden als das unbekleidete, welches ich durch's Befühlen wahrnehmen konnte; demnach hätte die Röthung in dem ersteren stärker seyn müssen, wenn sie nämlich von der gröſseren Verdampfung, und nicht von einer durch das *Licht*, *als solches*, begünstigten Absorption des Sauerstoffs der Atmosphäre, mittelst der Flüssigkeit selbst, abhängig gewesen wäre: daſs aber auch eine zu schnelle Verdampfung (§. 28.) *keinesweges* Ursache der *Nichtröthung* der in der bekleideten Flasche befindlichen Flüssigkeit war, ergiebt sich offenbar daraus: daſs 1) beyde Flüssigkeiten, nachdem die Sonne zwey Stunden darauf gewirkt hatte, nicht merklich an Volumen abgenommen hatten, so daſs, in Betreff dieser unbemerkbaren Abnahme, durchaus kein Unterschied in beyden Flaschen wahrzunehmen war; 2) daſs sich an dem Rande der Oberfläche beyder Flüssigkeiten *nicht die mindeste Spur*, weder eines *rothen*, noch eines *grauen konkreten* Rückstandes zeigte; 3) daſs in allen diesen Versuchen ein neben dem Fläschchen in die Sonne gestelltes Thermometer, dessen Kugel geschwärzt war, *nicht über* 38° R. stieg, öfters aber auch diese Höhe *noch lange nicht* erreichte; 4) daſs eine Portion derselben zum Versuch angewandten Tinktur in einer dunkeln Hitze von 38° R. (in einem offenen Fläschchen, das dem oberen gleich war, und darin die Flüssigkeit wegen der engen Mündung nicht leicht verdampfen konnte), selbst nach drey Stunden *gar keine Veränderung* zeigte, welches sich erst bey 48° R., ungefähr in dieser Zeit, durch *Röthung*, und beynahe an 60° R. durch *Absetzung eines grauen konkreten Rückstandes*, *ohne Röthung*, äuſserte (m. s. §. 28.).

§. 31.

Nicht nur in den Mittags-, sondern auch in den Morgen- und Abendstunden habe ich eine, jedoch nur geringe, Röthung der wasserhellen Tinktur, bey heiterem Sonnenschein,

---

*) Anmerken muſs ich hier, daſs die zum Versuch angewandte wasserhelle Tinktur durch Behandlung der rothen mittelst Eisenfeil und ein wenig Wasser erhalten worden war (m. s. §. 18.); die im Licht entfärbte verhält sich übrigens eben so.

wahrnehmen können. Die Wirkung trat aber erst nach dreystündiger Bestrahlung bemerkbar ein, und fand also nur unter der Bedingung statt, dafs die in der $1\frac{1}{2}$ Zoll breiten Flasche befindliche Flüssigkeit eine dünne Schichte, etwa von $\frac{1}{4}$ Zoll Höhe, bildete. Hatte sie verhältnifsmäfsig gegen die Breite der Basis eine bedeutend gröfsere Höhe, wie z. B. in dem engen cylindrischen Krystallfläschchen, dessen ich in §. 25. erwähnte, und das ungefähr vier- bis fünfmal höher als breit war, so trat die Röthung nicht eher als nach 10 Uhr Vormittags ein, und in den Frühstunden vor 10 Uhr, so wie auch in den Nachmittagsstunden nach 4 Uhr, äufserte sich stets die *entgegengesetzte* Wirkung, nämlich die *Entröthung*. Diese Beobachtung beweiset, dafs es hiebey auch auf die *Form* der Flüssigkeit ankömmt, und *dafs die Röthung um so stärker ist, je gröfser die Menge derjenigen Lichtstrahlen, die aus der Luft in die obere Horizontalfläche der Flüssigkeit unmittelbar hineindringen, verhältnismäfsig gegen diejenige ist, die von der Seite, unmittelbar aus der Glasmasse der Flasche, in die Tinktur hineintritt.*

Noch viele andere Thatsachen könnte ich zur Bestätigung des Gesagten anführen. Ich lasse sie aber der Kürze wegen weg, besonders da die hier erwähnten hinreichend sind, das interessante Phänomen zu enträthseln. Aus den angeführten Beobachtungen lassen sich folgende Folgerungen summarisch ableiten, nämlich *für den Fall der Berührung der Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft*:

1) *die wasserhelle anthrazothionsaure Eisenoxidültinktur wird nur dann im Sonnenlicht geröthet, wenn die Strahlen einen Winkel mit der oberen Horizontalfläche derselben (die mit der Luft in unmittelbarer Berührung steht) machen, so dafs sie aus der Luft unmittelbar in die Flüssigkeit hineindringen;*
2) *die Röthung erreicht zu gleicher Zeit mit der Sonnenhöhe am Himmel (zu Mittage) ihr Maximum, steht also im Verhältnifs mit der Gröfse des Einfallwinkels, d. h. mit dem Sinus, dem Mafs desselben*);*
3) *in jeder anderen Richtung, in welcher die Strahlen nicht unmittelbar mit der Luft und der wasserhellen Flüssigkeit in Berührung treten, wird letztere nicht nur nicht geröthet, sondern gerade umgekehrt, die im höchsten Grade geröthete Tinktur wird allmälig wieder vollkommen entfärbt.*

---

*) Ohne Zweifel bringt jeder Strahl für sich eine um so gröfsere Wirkung (Röthung) hervor, je gröfser der Sinus seines Einfallwinkels ist; denn ich habe beobachtet, dafs sehr dünne Schichten der farbenlosen Tinktur, die nur $\frac{1}{6}$ ihrer Breite zur Höhe hatten, von 6 bis 9 Uhr Morgens eine sehr schwache Röthung in einer leicht verstopften Flasche annahmen; dagegen um die Mittagszeit die Röthung, selbst in einer halben oder ganzen Stunde, schon höchst auffallend war, wenn gleich die Flüssigkeit im letzteren Fall fünfmal so hoch als breit war.

Die um die Mittagszeit sich einstellende Röthung ist also *nicht allein der gröfseren Menge* der aus der Luft unmittelbar in die Tinktur eindringenden Strahlen, sondern auch dem *gröfseren Einfallwinkel derselben* zuzuschreiben.

§. 32.

Die Röthung tritt also *nur dann* ein, *wenn Licht, Luft und wasserhelle Tinktur, alle drey Substanzen zusammengenommen, sich in unmittelbarer Berührung mit und unter einander befinden.* Wenn die Flüssigkeit in der Flasche eine mehr hohe als breite Form hat, so dringen in den Morgen- uud Abendstunden verhältnifsmäfsig nur äufserst wenig Strahlen aus Luft unmittelbar in die Tinktur hinein, indem sie mit der Oberfläche derselben fast parallel laufen. Dagegen dringen sie in weit gröfserer Menge aus den Seitenwänden der Flasche (aus Glas) fast senkrecht in die Flüssigkeit. Sie kann demnach von der *obersten Schichte ihrer Horizontalfläche bis auf den Boden der Flasche so betrachtet werden, als wenn die Luft von ihr ausgeschlossen wäre, indem ihre eigenen oberen Schichten den Zutritt derselben zu den untern verweigern.* Folglich können in den Morgen- und Abendstunden *fast nur Licht und Tinktur* gegenseitig mit einander in Wechselwirkung treten, wovon das Resultat *nicht Färbung* der wasserhellen, sondern vielmehr *Entfärbung der gefärbten Tinktur* seyn mufs (m. vgl. §. 25 und 26). Ist diese Ansicht richtig, dachte ich weiter, so mufs die Röthung auch dann noch eintreten, wenn das Licht nicht nur aus der Atmosphäre in die Flüssigkeit, sondern auch, *wenn es aus letzterer unmittelbar in jene eindringt*, weil ja im letzteren Fall auch *Licht, Luft und Tinktur* in *gegenseitiger Berührung* mit einander stehen. Folgende Beobachtungen beweisen die Wahrheit dieser Ansicht, und vollenden mithin die aus den nächsten Ursachen abgeleitete Erklärung.

§. 33.

Eine geräumige Glasröhre, von 5 Linien im Diameter und 6 Zoll Höhe, füllte ich bis zur Hälfte mit der rothen Tinktur, hielt sie aufrecht und liefs, mittelst eines Hohlspiegels, das koncentrirte Sonnenlicht theils senkrecht auf die Seitenwände der Röhre, theils auch unter schiefen Winkeln, immer aber dergestalt hineindringen, *dafs es die Oberberfläche der Flüssigkeit durchaus nicht; weder beym Hinein- noch beym Hinaustreten, berührte.* Indem ich die Röhre von Zeit zu Zeit drehete, um sie nicht zu sehr an einer Stelle zu erhitzen, wurde die Flüssigkeit allmälig *trübe* und in einigen Minuten war ihre Farbe *völlig verschwunden.* Nun neigte ich die Röhre so sehr, als füglich anging, damit die Flüssigkeit nicht aus ihr hinausstürze, drehte sie wieder von Zeit zu Zeit um, während das Licht vom Hohlspiegel *von unten nach oben*, d. h. dergestalt reflektirt wurde, dafs es *unmittelbar aus der Flüssigkeit in die Luft* treten mufste. Es vergingen ungefähr 30 Minuten, so war die Tinktur wiederum *deutlich roth*, und diese durchs Licht bewirkte *Färbung* und *Entfärbung einer und derselben Flüssigkeit* konnte ich, blofs durch eine *Veränderung der Richtung der Strahlen*, so oft, als es mir beliebte, und so lange wiederholen, als das Salz in der Tinktur nicht völlig zersetzt war. Noch deutlicher stellte sich die Röthung ein, wenn ich die wasserhelle Tinktur in eine offene *Glasschaale* gofs, in welcher sie eine gröfsere Oberfläche und eine dünnere Schichte bildete und dann die Strahlen von unten durch die Flüssigkeit hindurch dringen liefs, indem ich zugleich möglichst zu vermeiden suchte, dafs letztere erhitzt werde.

Hierauf füllte ich ein kleines Fläschchen dergestalt mit der wasserhellen Tinktur an, dafs ihre obere Horizontalfläche nur eine oder ein paar Linien unter dem obersten Theil der Mündung des Fläschchens zu stehen kam, stellte es in den Schatten und liefs die Strahlen von einem Planspiegel auf den Hohlspiegel und von diesem senkrecht auf die Flaschenmündung, also *von oben nach unten*, auffallen. Es vergiengen kaum 25 Minuten, so erschien die Tinktur innerhalb des Flaschenhalses *roth*, und *Tropfen wie Blut* sanken hinab und *färbten* die ganze flüssige Masse *).

Damit aber diese Färbung der wasserhellen Tinktur, wenn sie mit Licht und Luft in gemeinschaftliche Berührung tritt, in den eben erwähnten Versuchen gelinge, ist es durchaus erforderlich, dafs die vom Hohlspiegel reflektirten Strahlen *nicht zu sehr koncentrirt* auf die Flüssigkeit fallen, denn wenn sie dadurch über 55° R. erhitzt wird, so stellt sich jedesmal statt der Färbung wiederum gerade das Gegentheil, nämlich *völlige Entfärbung* der gefärbten Flüssigkeit, ein, weil im letztern Fall nicht nur das Eisenoxidul, sondern *auch die Anthrazothionsäure*, den Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wodurch *letztere zersetzt*, und Schwefel und Eisenoxid, in Form eines grauen flockenförmigen Präcipitats, ausgeschieden wird. Dies geschieht aber nur an der *Oberfläche* der Flüssigkeit. *Unter* derselben wirkt das Licht, wie immer, wenn es *nur* mit der Flüssigkeit, *nicht* aber auch zugleich mit dem *Sauerstoffgas* der Atmosphäre, in Berührung tritt, *desoxidirend* auf das Eisenoxid (und zugleich oxidirend auf den dadurch frey gewordenen Antheil Anthrazothionsäure); daher denn auch der Theil des Salzes, der mit der Luft nicht in Berührung steht, als anthrazothionsaures Eisenoxidul in der entfärbten Flüssigkeit zurückbleibt. (Dunkle Hitze von mehr als 55° R. scheint eine ähnliche Zersetzung der Säure zu bewirken, wie starkes Licht, nur ist die Wirkung im erstern Fall [wenn nämlich ein gleicher Grad dunkler Hitze auf die mit der Atmosphäre in Berührung stehende Flüssigkeit einwirkt] weit langsamer [m. s. §. 28.]). Es ist daher am besten, den Hohlspiegel bey Anstellung dieser Versuche lieber ganz wegzulassen und, dagegen *Planspiegel* anzuwenden, welche dieselbe Wirkung (nämlich die Färbung der wasserhellen Tinktur) zwar *weit langsamer*, etwa in $1\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden, aber um so *sicherer* hervorbringen.

§. 34.

Der Umstand, dafs Entfärbung der rothen Tinktur Statt finden kann, die Lichtstrahlen mögen stark oder wenig koncentrirt angewandt werden, wenn sie nur *unter der Oberfläche* der Flüssigkeit durch dieselbe hindurchdringen, dient zur Bestätigung des in §. 30. Gesagten, dafs nämlich die *Wärme*, die das Licht (des Hohlspiegels), je nachdem seine Intensität ist, in einem mehr oder minder hohen Grade in der flüssigen Masse hervorbringt, wenigstens

---

*) Dies zeigt an, dafs die *rothe* Tinktur *specifisch schwerer* als die *wasserhelle* Tinktur ist; welche Eigenschaft bey Anwendung des im §. 21 beschriebenen Photometers nützlich seyn mufs.

nicht immer *in derselben Zeit* im Stande ist, an der Oberfläche der Tinktur, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung steht, eine entgegengesetzte Wirkung, nämlich die *Färbung* derselben, zu vermitteln; denn sonst würde letztere sichtbar werden müssen, nachdem sich erstere unter der Oberfläche geäufsert hat *). Auf der andern Seite habe ich aber auch gezeigt (§. 30.), dafs die Färbung der wasserhellen Tinktur, wenn das Licht aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselbe eindringt, sehr wohl Statt finden kann, ohne dafs die dabey erregte Wärme im Stande ist, die Flüssigkeit, selbst nach längerer Zeit, im Geringsten zu verändern. Es ist daher das Phänomen der Färbung und Entfärbung der Tinktur mittelst Licht offenbar eine *specifische Wirkung des Lichts*, die von der Wärmeerregung desselben durchaus *ganz unabhängig* ist. Wohl aber können beyde Phänomene auch durch dunkele Wärme, je nachdem der Grad derselben ist, in längerer Zeit hervorgebracht werden, ohne dafs alsdann die Gegenwart des Lichts hiezu erforderlich wäre (§. 28). Wollte man nun aus der *Identität* so vieler bis jetzt bekannten chemischen Wirkungen des *Lichts und der Wärme* auf die *Identität* der *Natur* dieser beyden Principien schliefsen, so stimmt dies mit meiner Ansicht vollkommen überein. Wollte man aber, wie dies Rumford **), Berthollet ***), Thénard und Gay-Lussac ****) theils wirklich angenommen haben, theils anzunehmen geneigt sind, behaupten, dafs die chemischen Phänomene des Lichts *nur mittelst der Wärmeerregung desselben* in so mancherley Substanzen hervorgebracht werden können, so führe ich als *Gegenbeweise* gegen diese letztere Behauptung an: 1) dafs es Fälle giebt, in welchen die chemischen Wirkungen des Lichts nur um so zuverlässiger stattfinden, je *weniger* die dem Licht ausgesetzte Substanz in ihrer Masse erhitzt wird. So suchte ich öfters in meinen Versuchen mit der rothen Eisentinktur dieselbe dadurch so viel als möglich abzukühlen, dafs ich das sie enthaltende Fläschchen in ein mit eiskaltem Wasser gefülltes Glas untertauchte. Die Entfärbung trat, wenn ich alsdann den Hohlspiegel wirken liefs, sehr bald ein, und doch wurde die Flüssigkeit nicht einmal bis zu dem Grade erhitzt, welchen sie im Mittagssonnenschein in heifsen Sommertagen ohne Hohlspiegel erhielt, obwohl in gleichen Zeiträumen die Entfärbung im ersteren Fall weit stärker war. 2) Das zerstreuete Tageslicht, welches, selbst durch Hohlspiegel koncentrirt, nicht einmal um einen einzigen Grad das Thermometer zum Steigen zu bringen vermag, wirkt doch noch entfärbend (wiewohl sehr langsam nach mehreren Wochen) auf die rothe Tinktur. Es bewirkt allmälig, nach Gay-Lussac und Thènard, die chemische Vereinigung eines Gasgemenges, das aus Chlorin und Wasserstoffgas besteht, obwohl ein höchst durchsichtiger Kör-

---

*) Wenn der Versuch in engen Glasröhren angestellt wird, so überwindet die in diesem Fall stattfindende Wirkung des Lichts, nämlich die Ausbleichung, sehr schnell die entgegengesetzte Wirkung der Wärme, nämlich die Färbung an der Oberfläche der Flüssigkeit.

**) Philos. papers Vol. I.

***) Stat. chim. T. I. p. 202.

****) Rech. phys. chim. T. I. pag. 206.

per, ein Gas, selbst durch's stärkste Licht schwerlich für sich erhitzt werden kann, und obwohl dunkle Hitze dasselbe Phänomen nicht eher, als bey wenigstens 120° d. hdt. Sc., hervorzubringen vermag. (Rech. phys. chim. T. I. p. 202.). 3) Diejenigen Strahlen, die für die am wenigsten wärmeerregenden anerkannt worden sind (die violetten), bringen in vielen Fällen gröfsere (oft sie nur allein) chemische Veränderungen hervor, als die für mehr wärmeerregend gehaltenen Strahlen (die rothen), und umgekehrt (m. s. §. 3.). 4) Mit eben dem Recht, mit welchem man behauptet hat, dafs das Licht nur vermöge der Wärme, die es in den letzten Theilchen der Körper erregt (die aber in der Masse derselben bey weitem nicht in dem vorausgesetzten Grade, öfters gar nicht, bemerkbar ist), chemische Wirkungen hervorbringen soll, mit eben demselben Recht könnte man auch behaupten, dafs die *Wärme* diese Wirkungen *nur mittelst des Lichts* hervorzubringen vermag, welches, wenn es sie auch stets begleitete, doch nicht immer unseren Augen wahrnehmbar seyn kann.

§. 35.

Die Theorie, die ich hier, und auch schon vor viertehalb Jahren in Schweigger's Journal Bd. XIX., aufgestellt habe, ordnet beyde Naturerscheinungen, Licht und Wärme, mithin auch alle chemischen Wirkungen derselben, unter einem *höheren allgemeinen Erklärungsprincip, nämlich unter dem der Elektricität.* Diese letztere ist als die wahre *Grundursache aller chemischen Veränderungen anzusehen, die durch Licht und Wärme in den Körpern hervorgebracht werden;* und da beyde, ihrer Natur oder Substanz nach gleich, nur in ihrer Art zu seyn von einander verschieden sind, so ergiebt es sich von selbst, dafs ihre chemischen Wirkungen einander analog seyn müssen. Ein Körper wird, zufolge dieser Ansicht, erwärmt, indem indifferente Elektricität in ihm angehäuft wird. Er wird erkältet, indem diese indifferente Elektricität (d. h. Wärme) ihm geraubt wird. *Licht ist die polarische Disposition zur Trennung oder auch zur Vereinigung der Elemente (± E) der indifferenten Elektricität.* Da nun die Pole eines Körpers jederzeit die möglichst gröfste Entfernung von einander haben, und sich einander *entgegengesetzt* sind *), so mufs dies auch ohne Zweifel bey den *polarisirten letzten Theilchen der indifferenten Elektricität statt finden.* Daraus folgt aber weiter, dafs diese Theilchen sich nur in einer *geraden Linie polarisiren können* (nämlich so + — + — + — + —), und dies ist der Grund, warum das Licht *nur in geraden* Linien fortzuschreiten vermag.

§. 36.

Der merkwürdige Gegensatz der chemischen Wirkung (nämlich die Färbung und Entfärbung) den das Licht auf die anthrazothionsaure Eisentinktur zu äufsern vermag, hängt

*) Wie z. B. die Pole des Magnets, der Erde, des Turmalin's, des Borazit's, der Voltaischen Säule u. s. w.

keinesweges, wie ich Anfangs zu glauben geneigt war, mit der von Herrn Malus entdeckten Polarität des Lichts zusammen, sondern dieser Gegensatz wird nur dadurch hervorgebracht, dafs die Strahlen entweder blofs mit der Tinktur, oder mit dieser und zugleich mit der Luft, in Wechselwirkung gerathen. Im ersteren Fall findet immer nur Entfärbung statt, es sey denn, die Tinktur werde dabey bis ungefähr 48° R. in ihrer ganzen Masse erhitzt und habe *verhältnifsmäfsig gegen ihre Höhe eine zu grofse mit der Luft in Berührung stehende Oberfläche*, welches verursachen kann, dafs letztere, mittelst der *Temperaturerhöhung*, den Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich dadurch allmälig färbt. Im letzteren Fall findet dagegen immer nur Färbung der wasserhellen Tinktur statt, es sey denn, sie erlange dabey eine Hitze von ungefähr 55 bis 60° R., welche besonders durch Mitwirkung des Lichts, an der Oberfläche der Flüssigkeit, da, wo sie von dem Sauerstoffgas der Luft berührt wird, eine *Zersetzung* der Anthrazothionsäure und mithin wieder eine *Entfärbung* veranlafst (m. s. §. 33.). Je nachdem nun eine dieser *Ursachen* die *vorherrschende* ist, so ist es auch ihre *Wirkung*.

Die Enträthselung aller dieser anscheinend kontradiktorischen Phänomene hat mir in der That viel zu schaffen gemacht, und ich mufs gestehen, dafs mir bey meinen physisch-chemischen Forschungen nie ein *abstruseres* Phänomen vorgekommen ist. Es ist übrigens mehr als wahrscheinlich, dafs die anthrazothionsaure Eisentinktur wohl nicht die einzige Substanz seyn wird, an welcher sich dieser sonderbare Gegensatz der chemischen Wirkungen des Lichts wahrnehmen läfst, und alle über diese Wirkungen bisher mit so vielen andern Substanzen angestellte Versuche sind leider jetzt, mit *Berücksichtigung* dieser wichtigen Momente, *erst zu wiederholen*, ehe man aus ihnen sichere Folgerungen abzuleiten vermögend seyn wird.

§. 37.

Nach Herrn Pfaffs Beobachtungen wird ausgebleichte Bestuscheffische Nerventinktur, so wie auch ausgebleichte Auflösung des salzsauren Eisens in Schwefeläther, unter einer grofsen Glasglocke in Berührung mit Luft aufbewahrt, nach einigen Tagen im Licht gelb gefärbt *). Da nun das natürliche Sonnenlicht alle positiven Wirkungen des farbigen Lichts stets in einem noch höheren Grade hervorbringt, so würde die Färbung zuverlässig auch im natürlichen Sonnenlicht Statt gefunden haben, wenn der Versuch unter übrigens ganz gleichen Umständen angestellt worden wäre. Ohne Zweifel bildete die Tinktur in Pfaffs Versuch nur eine Schichte von geringer Höhe; denn wenn diese gefärbten Flüssigkeiten sich in engen Glasröhren befinden, so werden sie im Sonnenlicht jederzeit, auch wenn sie, wie bey Pfaff, mit der Luft in Berührung stehen, entfärbt. Diese Tinkturen scheinen sich daher eben so wie die rothe Eisentinktur zu verhalten, indem das Eisenoxidul, mittelst des

*) Ueber Newton's Farbentheorie p. 175. Im Dunkeln erfolgte die Färbung nicht.

Lichts, nur dann oxidirt wird, wenn die Strahlen unmittelbar aus der Luft in diese Flüssigkeiten hineindringen. Dies veranlafst mich, ein viertes Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichts aufzustellen, unter welchen sich künftig gewifs noch mehrere Substanzen ordnen lassen werden, nämlich:

IV. *Wenn das Licht mit Sauerstoffgas und gewissen Salzlösungen (oder auch mit löslichen Salzen) in unmittelbarer und gemeinschaftlicher Berührung tritt, die schon für sich allein eine Veränderung durch's Licht, oder eine dieser gleiche durch Reaktion ponderabler Körper, erlitten haben, so desoxidirt es das imponderable + E des Sauerstoffgases und oxidirt denselben nächsten elektropositiven Bestandtheil des Salzes, den es, nach erfolgter Oxidation, wenn das Sauerstoffgas nunmehr sorgfaltig aus der Berührungssphäre ausgeschlossen wird, wiederum zu desoxidiren vermag.*

§. 38.

Auch die Lösung des salzsauren Eisens in Weingeist scheint in diese Kategorie hinzugehören, wie folgende Beobachtung zeigt. Ich füllte eine sieben Zoll hohe und drey Linien im Diameter haltende Glasröhre nicht völlig mit dieser Flüssigkeit an und stellte sie in den Sonnenschein, bis sie vollkommen ausgebleicht war, welches in 1 ½ Stunden erfolgte. Hierauf umwickelte ich die Röhre mit einem dichten 1 ½ Zoll hohen Papierstreif mehrfach und schob diese Papierrolle vom unteren Theil der Röhre nach dem oberen hinauf, so dafs der obere Rand der Rolle nur um eine Linie von dem Niveau der Flüssigkeit abstand. So vorbereitet stellte ich die offene Röhre (zu Anfange des Septembermonats) um halb zwölf Uhr Mittags in den heiteren Sonnenschein. Um 1 Uhr Nachmittags fand ich den Theil der Tinktur, der eine Linie hoch *über* den *obersten* Rand der Rolle hervorragte, *deutlich gelblich*, und diese gelbliche Nüance war auch noch etwas unterhalb dem obersten Theil der Rolle, als ich letztere wegschob, in der Flüssigkeit zu erkennen. Ich wartete nun wieder ungefähr eine Stunde, bis das Sonnenlicht diese gelbliche Nüance aufs Neue vollkommen ausgebleicht hatte, schob nun die Papierrolle wieder an ihren vorigen Platz, und um zu verhindern, dafs das Licht nicht, wie vorher, aus der Luft in die Flüssigkeit trete, so umwickelte ich den ganzen obern Theil der Röhre und der Papierrolle mit einem andern dichten, das Licht sorgfältig abhaltenden, Papier. Die Röhre blieb übrigens offen, wie vorher, und wurde von 1 bis 3 Uhr Nachmittags (auch die folgenden Tage um die Mittagszeit) in den Sonnenschein gestellt, ohne dafs ich jedoch, obwohl ich sie öfters beobachtete, nach Hinwegnehmung des Papiers, irgend eine Veränderung wahrnehmen konnte. Wenn also die Oberfläche der Flüssigkeit da, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung stand, nicht von den Lichtstrahlen direkt getroffen wurde, so konnte, unter übrigens ganz gleichen Umständen, die Färbung *in derselben in auch wohl längerer Zeit nicht bemerkbar werden.* Sie war es hingegen *deutlich*, wenn die Strahlen *unmittelbar aus der Atmosphäre in die wasserhelle Tinktur hineindrangen, und zugleich die von der Seite (aus Glas) eindringenden Strahlen, mittelst der Papierrolle, abgehalten wurden, damit letz-*

tere nicht die Wirkung der ersteren, gleich unter der Oberfläche der Tinktur, vernichten möchten.

Also läfst sich der merkwürdige Gegensatz der [chemischen Wirksamkeit des Lichts, dessen ich in Betreff der anthrazothionsauren Eisentinctur erwähnte, auch an der Lösung des *salzsauren Eisens im Weingeist* wahrnehmen. Ich mufs jedoch bemerken, dafs, als ich eines Tages (im July) diese wassserhelle Lösung in zwey gleiche etwas breite Fläschchen gofs, so, dafs die Flüssigkeit eine dünne Schichte von $\frac{1}{4}$ Zoll Höhe darin bildete, und nun sogleich das eine Fläschchen offen an einen finsteren Ort, das andere aber gleichfalls offen in den Mittagssonnenschein stellte, die Flüssigkeit im letzteren mir zwar *in der ersten halben Stunde* um ein Geringes *gelber* als die andere zu seyn schien, später aber sich völlig *entfärbte*, so dafs, *nach ungefähr vier bis fünf Stunden*, die im Licht aufbewahrte *farbenlos*, hingegen die im Finstern aufbewahrte stark *gelb gefärbt* erschien. Erstere (nämlich die vom Licht getroffene) hatte sich aber auch zugleich sehr stark durch einen *weifsen Präcipitat getrübt*, welches wohl ohne Zweifel der so lange dauernden Verdampfung mittels der durchs Licht erregten Wärme in der offenen Flasche und dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs das Anfangs oxydirte Eisenoxidul sich als *rothes Oxid* mit dem (bläulich grünen) *Eisenoxidul*, in Verbindung mit Salzsäure, unter der Form eines *weifsen Niederschlages*, ausgesondert hatte, welche letztere Wirkung eigentlich in die Kategorie No. I. §. 4. gehört.

Obwohl ich ungewifs bin, ob man das Lackmus als ein Salz (nämlich als eine Verbindung einer Säure [die am + Pol der Batterie erscheint; m. s. Schweigg. Journ. B. XIII. p. 142] mit Extractivstoff oder überhaupt einer Base) betrachten darf, so scheint doch die wässerige mit Alkohol versetzte Lackmuslösung in die Kategorie No. IV. §. 37. hinzugehören. Diese Flüssigkeit wird bekanntlich im Sonnenlicht, wenn sie sich in einer wohlverstopften und damit angefüllten Flasche befindet, völlig entfärbt. Sie wird es auch, unter gleicher Bedingung, in der Dunkelheit, jedoch *nach weit längerer Zeit*, etwa nach einigen Monaten, welches einer langsamen von selbst in der Flüssigkeit eintretenden Veränderung (Gährung) zuzuschreiben ist. Ich habe beobachtet, dafs sie sich, in der gewöhnlichen Temperatur, ohne dafs die Gegenwart des Lichts erforderlich wäre, sehr schnell, schon nach einigen Tagen, völlig entfärbt, wenn man sie, mit *blanker Eisenfeile* vermengt, in einer *angefüllten* und *wohlverstopften* Flasche aufbewahrt, und von Zeit zu Zeit sie schüttelt. Oeffnet man die Flasche, nachdem die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, so wird sie schon nach einigen Minuten an der *Oberfläche blau*, und die blaugefärbten Theile sinken als specifisch schwerer in die Flüssigkeit hinab und färben die ganze Masse. Dies erfolgt aber noch auffallend schneller, wenn man diese entfärbte Lösung, gleich nachdem man die Flasche geöffnet hat, in den Mittagssonnenschein stellt, so dafs die Strahlen aus der Luft unmittelbar in sie hineindringen können. Man kann sich übrigens dieser entfärbten Lackmuslösung als eines brauchbaren Eudiometers bedienen, das nicht nur durch den *Grad der Absorption*, sondern auch durch *den der Färbung*, den Sauerstoffgasgehalt der Luft verkündet.

§. 39.

Die Lösung des salzsauren Zinnoxiduls in Wasser, von welcher die atmospärische Luft ausgeschlossen worden war, verhielt sich wie diejenigen Substanzen, die ich, in Rücksicht ihrer Veränderungen, die sie im Licht erlitten, in die erste Kategorie No. I. §. 4. stelle (m. s. §. 4.). Wenn aber diese Lösung in Berührung mit Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so zeigt sie Veränderungen, die in die vierte Kategorie (§. 37.) gehören. Drey breite nicht hohe Fläschchen wurden mit dieser frisch bereiteten und filtrirten Flüssigkeit einen halben Zoll noch angefüllt. Das erste blieb im Dunkeln stehen; das zweyte wurde von oben herab mit einem dichten Papierstreif mehrfach umwickelt, so dafs dieser Streif mit seinem untersten Rande eine Linie tief unter der oberen Horizontalfläche der Flüssigkeit hinabreichte; das dritte Fläschchen wurde zugleich mit dem so vorbereiteten zweyten in den Mittagssonnenschein (im July) gestellt; alle drey waren übrigens offen. Nach einer Stunde war das erste fast gar nicht, das zweite (welches die Strahlen nur von der Seite erhielt) ziemlich, das dritte aber sehr stark trübe und undurchsichtig geworden. Dies letztere hatte nämlich die Strahlen *von oben aus der Luft unmittelbar in die Flüssigkeit hinein empfangen, wodurch die Oxidation des Zinnoxiduls begünstigt worden war.* Ich füllte nun eine dieser Flaschen ganz mit der salzsauren Zinnoxidullösung an, zu welcher ich etwas Alkohol beygemengt hatte, verstopfte die Flasche genau und band sie an einen Nagel vor einem gegen Mittag gelegenen Fenster fest. Gleich Anfangs hatte sich ein weifser Präcipitat, nämlich ein Zinnoxidulsubmuriat, in der Flasche zu Boden gesetzt. Dieser weifse Niederschlag wurde im Sonnenlicht allmälig grau und nach einigen Tagen *fast schwarz*, indem sich die Säure von ihm abschied und zuletzt fast (reducirtes) metallisch glänzendes Zinn zurückblieb. Nach acht Wochen war die Flasche von *reducirtem metallischen Zinn* inwendig so stark bedeckt, dafs sie fast ganz undurchsichtig und dunkel schien, wenn man sie, gegen das Licht gehalten, betrachtete. Ich gofs nun die Flüssigkeit aus und dagegen etwas Salpetersäure in die Flasche hinein, und suchte diese mit der reducirten Zinnhaut in Berührung zu bringen, da dann dieselbe in weifses Zinnoxid verwandelt und *nitröses Gas* mit schwachem Aufbrausen entwickelt wurde.

Wahrscheinlich gehören auch die eisenhaltigen Salmiakblumen in diese vierte Kategorie, da sie, nach Kasteleyn's Erfahrung, sich im Licht dunkel färben. Dies Salz enthält Wasser, und in den Zwischenräumen desselben befindet sich stets, auch wenn man es in einer Flasche einsperrt, atmosphärische Luft.

Es verdient künftig untersucht zu werden, ob nicht bey gleicher Oberfläche die Sauerstoffentbindung aus flüssiger Chlorin und Salpetersäure einen Unterschied zeigt, wenn das Licht von oben aus der Luft unmittelbar in diese Flüssigkeiten, oder umgekehrt, und wenn es von der Seite (d. h. aus Glas) unmittelbar in sie hineinfährt. Flüssige Chlorin wird, auch dann, wenn sie nicht mit der Luft in Berührung steht, vom Licht in Salzsäure und Sauerstoffgas sehr schnell verwandelt. Salpetersäure hingegen scheint vorzüglich dann eine Umwandlung in Sauerstoffgas und salpetrige Säure vom Licht zu erleiden, wenn die Strah-

len aus der Luft oder auch aus dem leeren Raum unmittelbar in sie hineindringen; denn Priestley fand, dafs diese Säure in ganz angefüllten und wohl verstopften Flaschen keine Veränderung durch's Licht erlitt, während sie sich in damit nur zum Theil gefüllten Flaschen, — so wie auch im leeren Raum, beträchtlich färbte. (Experim. and Obs. on diff. Kinds of Air. Vol. III. Sect. 23., ferner Experim. and observat. to various Branches of Nat. Philos. Vol. I. Sect. 1. and Vol. III. Sect. 22.).

Scheele schreibt gleichfalls vor, ein Gläschen nur bis auf Dreyviertheil mit starker Salpetersäure zu füllen, um die Zersetzuug derselben im Sonnenlicht wahrnehmen zu können (m. s. Crell's chem. Ann. 1786. 1. Bd. p. 332). Indessen habe ich doch beobachtet, dafs die Zersetzung auch in einer ganz mit Salpetersäure angefüllten und in dieser Säure umgestürzten Glasröhre statt finden kann. Da aber das sich entbindende Gas Sauerstoffgas ist, und dieses von der während der Zersetzung gebildeten salpeterartigen Säure absorbirt werden kann, so ist es immer möglich, dafs die Zersetzung besser von Statten geht, wenn das ausgeschiedene Sauerstoffgas sich allmälig entweder im leeren Raum, oder in einer neutralen anderen Gasart, diffundirt, folglich weniger Berührungspunkte mit der rückständigen Flüssigkeit hat. Aus dem Umstande, dafs die Zersetzung nach Priestley und Scheele am besten von Statten geht, wenn sich ein leerer oder mit einem neutralen Gas gefüllter Raum über der Salpetersäure befindet, möchte ich schliefsen, dafs vorzüglich der *saure Dampf*, der sich von der Flüssigkeit erhebt, vom Licht zersetzt wird, indem zugleich die rückständige flüssige Säure das ausgeschiedene nitröse Gas absorbirt und sich dadurch gelb färbt. Wenigstens habe ich dieses Gelbfärben im Licht an einer wenig koncentrirten Salpetersäure wahrnehmen können, ohne dafs sich eine Spur von Gasblasen in der Flüssigkeit selbst gezeigt hätte.

§. 40.

Somit wären nun also die nächsten Ursachen des betrachteten merkwürdigen Gegensatzes der chemischen Wirksamkeit des Lichts erforscht, und das im §. 26. aufgestellte Problem findet seine Auflösung durch dieselben. Es kann hierüber kein Zweifel weiter statt finden, sobald man sich nur von der Richtigkeit der beobachteten Thatsachen, besonders von der des Hauptversuchs §. 30., überzeugt hat *). Diese nächsten Ursachen scheinen mir

*) Damit dieser Hauptversuch stets gelinge, mufs man eine mit dem anthrazothionsauren Eisenoxidül ziemlich gesättigte, oder doch wenigstens nicht eine solche Tinktur anwenden, die gar zu wenig von dem Salz enthält; denn wenn die Tinktur mit sehr viel Alkohol oder Wasser verdünnt ist, so wird sie im Mittagssonnenschein nicht roth. Heute, am 14ten September, stellte ich ein mit einer sehr verdünnten entfärbten Tinktur gefülltes Fläschchen in den Mittagssonnenschein. Die Farbenänderung der Flüssigkeit war nach zwey Stunden so gering, dafs ich schon geneigt war, anzunehmen, es sey hiezu ein gewisser Wärmegrad mit erforderlich, welcher die Röthung in den Sommermonaten begünstigen mag. Ich hatte aber

aber selbst noch einer weitern Analyse fähig zu seyn; denn meines Erachtens kann in der Naturwissenschaft jede angegebene Ursache eines Phänomens immer noch weiter analysirt werden, so lange sie nicht unmittelbar aus den Grundgesetzen der wirkenden Imponderabilien — den Seelen der Materie, nämlich Gravitation, Magnetismus, Elektricität — abgeleitet worden ist.

Das erste, was einem als entfernteste Ursache einfallen könnte, die Oxidation des Eisenoxidüls in der entfärbten anthrazothionsauren Eisentinktur zu erklären, wenn nämlich die Lichtstrahlen aus der Atmosphäre unmittelbar in die Flüssigkeit eindringen, ist die Annahme, dafs vielleicht der Sauerstoff aus der Luft, mittelst der den Strahlen eigenthümlichen Bewegung, in die Flüssigkeit selbst hinab und auf das Eisenoxidül gestofsen wird. Obgleich nun allerdings dieser oberflächlichlichen Erklärung Gründe von Wichtigkeit entgegen zu setzen wären, so spricht doch schon einer der angeführten Versuche so entscheidend dagegen, dafs sie gleichsam dadurch in der Geburt erstickt und jede andere Widerlegung überflüssig wird. Dies ist nämlich der Versuch §. 33, in welchem ich die Strahlen *von unten aus der Tinktur unmittelbar in die Atmosphäre dringen liefs*, und *dessen ungeachtet* die Oxidation (Röthung) erfolgte.

Den letzten Grund des beobachteten chemischen Gegensatzes der Wirkungen des Lichts so anzugeben, dafs er keinem Zweifel weiter unterworfen wäre, scheint mir in der That, wenigstens in dem jetzigen Zustande der Wissenschaft, unmöglich. Dies ist leider immer der Fall, wenn bey unsern Forschungen über Naturphänomene die via experimentalis unbetretbar wird, man daher gezwungen ist, sie zu verlassen, und dagegen viam contemplativam einschlagen mufs. Erstere führt stets zur Wahrheit, letztere gewöhnlich nur zum Zweifel! Indessen will ich doch hierüber diejenige Ansicht aufstellen, die mir den geringsten Zweifel zuzulassen scheint.

§. 41.

Wir sind nun endlich dahin gelangt, die Frage über die Grundursache des Phänomens so stellen zu können: «Warum wird in der anthrazothionsauren Eisenoxidültinktur das «Eisenoxidül oxidirt, wenn das Licht aus der Atmosphäre unmittelbar in die Flüssigkeit «und aus letzterer in jene eindringt, da doch das Eisenoxid in der anthrazothionsauren Eisen-«oxidtinktur, auch wenn die Oberfläche derselben mit der Luft in Berührung ist, vom

---

noch in einem kleinen Fläschchen eine Portion einer entfärbten *mehr koncentrirten* anthrazothionsauren Eisenoxidültinktur seit zwey Monaten aufbewahrt. Dies Fläschchen holte ich hervor und fand die Tinktur, obgleich sie in der Flasche mit viel Luft in Berührung gestanden hatte und auch vom Tageslicht (nur nicht vom Sonnenlicht) getroffen worden war, ganz unverändert wasserhell. Ich stellte sie nun heute um 2 Uhr Nachmittags in den heiteren Sonnenschein, in welchem ein Thermometer, (weil es windig und kühl war) nur 15° R. anzeigte. Um 3 Uhr war diese Flüssigkeit *so roth wie Johannistraubensaft geworden.*

«Licht desoxidirt wird, wenn nur die Strahlen unter der Oberfläche, aus Glas, unmit-
«telbar in die Tinktur hineinfahren?» Um diese Frage zu beantworten, werfe ich eine zweyte auf, nämlich; «Sollte nicht allemal, wenn zwey Körper, die chemisch auf ein-
«ander wirken können, sich berühren, und von denen wenigstens einer flüssig oder gas-
«förmig ist, eine solche *polarische Anordnung* (Disposition) in den leicht beweglichen *Ele-*
«*mentartheilen* des Letzteren statt finden, mittelst welcher sie die *möglichst gröfste elek-*
«*trische Spannung* mit den *Elementartheilchen* des berührenden Körpers eingehen?« In der Beantwortung dieser letzteren Frage liegt zugleich die der ersteren. Der positive Pol der Batterie geht mit dem elektronegativen Sauerstoff des Wassers die gröfste elektrochemische Spannung ein, und eben so der negative Pol mit dem elektropositiven Wasserstoff. Die Elementartheile des Wassers nehmen daher zwischen den Polen der Säule eine solche *polarische Disposition* (Anordnung) unter einander an, dafs sie den Sauerstoff dem + Pol und den Wasserstoff dem — Pol zukehren. (Ann. de Chim. Tome 58.) Treten Säuren, d. h. elektronegative Körper, in Berührung mit Wasser, oder befinden sie sich im letzteren aufgelöst, so ordnen sich wahrscheinlich die Elemente des Wassers dergestalt, dafs der *Wasserstoff* den *Säuren zu-*, hingegen der *Sauerstoff* von ihnen *abgekehrt* wird. Ohne Zweifel trägt diese polarische Disposition dazu bey, dafs oxidable Substanzen sich in flüssigen Säuren auf Kosten des Wassers oxidiren und den Wasserstoff gasförmig entwickeln. Gerade das Entgegengesetzte mufs in den Kalilösungen statt finden. In diesen mufs der Sauerstoff dem elektropositiven Kali *zu-* und dagegen der Wasserstoff des Wassers von letzterem *abgekhert* seyn. Daher kann sich der Wasserstoff leicht auf hydrogenirbare Körper, als z. B. Jodin, Schwefel, Phosphor, werfen, und mit ihnen Wasserstoffverbindungen darstellen, auch würde sich der Sauerstoff des Wassers unfehlbar entwickeln, wenn er nicht mit denselben Körpern gleichfalls Verbindungen einzugehen fähig wäre, welches mit dem Wasserstoff weit seltener der Fall ist. Diese polarische Disposition der Elementartheile des Wassers scheint mir auch das *Charakteristische* der *Säuren* und *Kalien* zu seyn, wie ich schon im 9ten Bande von Schweigger's Journal p. 331. es angedeutet habe.

Es ist daher wahrscheinlich, dafs das Analoge statt findet, wenn flüssige Körper mit *Gasen* in Berührung gerathen, und dafs sich z. B. in der anthrazothionsauren Eisenoxidültinktur die Elementartheile des Salzes an der äufsersten Horizontalschichte der Flüssigkeit, da wo sie mit der Luft in unmittelbarer Berührung steht, dergestalt polarisch ordnen, dafs das elektropositive Eisenoxidül dem elektronegativen Sauerstoff der Luft *zugewandt* und dagegen die elektronegative Anthrazothionsäure von der Luft *abwärts* gekehrt wird. Wenn nun das Licht, das beyde Elektricitäten in sich schliefst, mit in die Sphäre der wirkenden Elemente tritt, und die Polarität letzterer bis auf einen gewissen Grad steigert, so mufs das *unmittelbar* mit dem Sauerstoff in Berührung stehende *Oxidül zuerst oxidirt* werden, indem zugleich eine Vereinigung der frey werdenden + E und — E zu indifferenten Elektricitäten dabey statt findet, obwohl dabey keine Wärme *bemerkbar* ist.

In dieser polarischen Anordnung der Elementartheile der sich gegenseitig berührenden

und auf einander einwirkenden Körper möchte auch wohl der wahre Grund zu suchen seyn der entgegengesetzten Wirkungen der angehäuften indifferenten (d. h. Hitze) und der getrennten elementarischen Elektricität, welche beyde z. B. sowohl das zersetzte Wasser zusammenzusetzen, als auch das zusammengesetzte zu zersetzen vermögen.

Ueber Elektrochemie.

§. 42.

So weit vermochte ich in der Analyse des neuen und merkwürdigen Gegensatzes der chemischen Wirkungen des Lichts fortzuschreiten, die es auf gewisse Flüssigkeiten ausübt, je nachdem es entweder aus *nichtoxidirenden* Substanzen (z. B. Glas) oder aus der Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in die Luft hineindringt. Sollte man die zuletzt geäufserte Ansicht, die *polarische Anordnung* der Elementartheile der sich gegenseitig berührenden chemisch auf einander wirkenden Körper betreffend, *blofs* für eine *Hypothese* halten, so mufs man wenigstens gestehen, dafs die Thatsachen mit dieser Hypothese vortrefflich übereinstimmen. Ueberhaupt ist das ganze *elektrochemische System* zwar als eine *höchst wahrscheinliche*, aber nicht völlig *erwiesene Ansicht* zu betrachten; denn bis jetzt hat weder Davy, noch irgend ein Anderer, jemals diejenige Elektricität *am Elektrometer* nachgewiesen, die sich in den Verbrennungs- und anderen chemischen Processen in so ungeheuerer *Menge* entwickelt, dafs sie dem Auge oft als das lebhafteste Licht und dem Gefühl als die zerstörendste Hitze kund wird. Den Grund, *warum* man bey allen diesen Phänomenen *keine der Intensität der Wirkung auch nur einigermafsen entsprechende Elektricität am Elektrometer* wahrzunehmen vermag, habe ich schon 1807. im 63sten Bande der Annales de Chimie p. 24 und 25 (bey Gelegenheit der Untersuchung der Metallniederschläge) nachgewiesen. Es ist nämlich kein anderer als der, dafs man die in chemischer Wechselwirkung begriffenen Elementartheile der Körper gleich einer durch einen *Leiter geschlossenen* galvanischen Kette zu betrachten hat. Dieser *Leiter* ist in vielen Fällen das *Wasser*, in anderen die *angehäufte indifferente Elektricität* selbst, welche letztere jeden Körper in einen Leiter umzuwandeln vermag. Wäre der angegebene Grund besser beachtet worden, so würde man den Beobachtungen, dafs Schwefel mit Kupfer geschmolzen, oder Sauerkleesäure mit Kalk berührt, *einige Anzeichen* von Elektricität am *Elektrometer* geben, keine so grofse Wichtigkeit beygemessen haben, die ihnen meines Erachtens ganz abgeht, weil sie nur Beyspiele von der Elektricität der sich berührenden *Massen*, keinesweges aber Beyspiele von der Elektricität der sich berührenden *heterogenen Elementartheile* der Körper liefern, folglich nicht zur Sache gehören.

§. 43.

Berzelius behauptet, «dafs «Körper, welche gegen einander nur sehr schwache Ver-«wandtschaften äufsern, oder, was in vielen Fällen damit übereinstimmt, beynahe gleiche «Verwandtschaft zu dem Sauerstoff haben, kaum bemerkbare Spuren von vertheilter Elek-

tricität hervorbringen.» (M. s. Schweigger's Journal. Bd. VI. p. 125 und 126.). Dieser Satz ist nur in sofern *wahr*, als man unter «*vertheilter Elektricität*» die der *Elementartheile* der Körper versteht.

Berzelius bezeichnet aber mit diesem Ausdruck, wie man aus dem vorangehenden (a. a. O.) deutlich ersiehet, die vertheilte Elektricität der *Massen* der *Körper*, und in sofern scheint mir die Behauptung dieses berühmten Chemikers *ungültig* zu seyn. Zwey Glasplatten z. B. haben zu einander *keine* Verwandtschaft, sie haben auch keine zum Sauerstoff, und dessen ungeachtet werden beyde, gegen einander gerieben, stark *elektrisch*, die eine *positiv*, die andere *negativ* (m. s. Tentamen Theoriae Electricitatis etc. auct. Aepino, p. 63—66.). Es scheint nicht einmal nöthig, sie gegen einander zu reiben, die Berührung reicht hin; denn Aepinus sagt (l. c. p. 64.): «Compositis seu junctis rursus laminis, statim «electricitas extinguitur, mox autem ipsis denuo separatis, in utraque resuscitatur, atque «repetere hoc licet *innumeris* fere vicibus.« Nicht nur Glasplatten, sondern auch Platten von anderen Materien, z. B. aus Schwefel oder Metall, mit einander in Berührung gebracht, vermögen dies Phänomen hervor zu bringen, *ohne* dafs hiezu erforderlich wäre, dafs die sich berührenden Substanzen zum Sauerstoff eine *ungleiche*, oder auch zu einander eine *merkliche Verwandtschaft* haben (l. c. p. 65.). Aepinus glaubte, dafs immer eine der angewandten Materien idioelektrisch seyn müsse; seit aber Volta das Elektrometer besserte, weifs man, dafs dies keine nothwendige Bedingung ist. Geschmolzener Schwefel, in eine zinnerne oder messingene Schale gegossen, wird nach Aepinus *bald positiv*, *bald negativ* elektrisch (p. 67.), obgleich die in Berührung kommenden Massen dieselben bleiben *). Welche chemische Affinität hat wohl *Glas* zu einem *Katzen*- oder andern *feinen Fell*? Und doch werden beyde, gegen einander gerieben, ziemlich stark elektrisch, das erstere negativ, das letztere positiv. Bley und Schwefel haben dagegen eine grofse Verwandtschaft zu einander und stehen dessen ungeachtet in der elektrischen Spannungsreihe sehr *nahe* bey einander, und glattes Glas und rauhes Glas stehen in dieser Reihe weit von einander ab, geben folglich weit stärkere Elektricität als Bley und Schwefel, obwohl sie weder zu einander, noch auch zum Sauerstoff, irgend eine Verwandtschaft äufsern (Priestley's Gesch. d. Elektr. p. 148.).

Selbst die chemische Affinität der *Leiter zu einander* steht *keinesweges* im *Verhältnifs* mit der *elektrischen Vertheilung*, die zwischen ihren sich gegenseitig *berührenden Massen* statt findet. Zink, Bley, Zinn, Eisen, Wismuth, Kobalt, Arsenik, Kupfer, Platina u. s. w. haben zu *Graphit* (und mehrere dieser Metalle selbst zu den *Elementen des Graphits*) keine merkliche Verwandtschaft, sie haben sie auch nicht zum *Magnesiumoxid*; dennoch werden sie, mit den beyden zuletzt genannten Körpern in Berührung gebracht, stark *elektrisch* (Ritter's System p. 110.); ja diese elektrische Vertheilung wird mit mehreren der genannten

*) M. vergl. auch Volta's meteorologische Briefe. Leipzig 1793. I. pag. 257.

Körper gewifs in einem höheren Grade statt finden, als wenn Kupfer mit Schwefel oder Kalk mit Sauerkleesäure in Berührung gerathen. Gemeine Kohle (d. h. solche, die tüchtig geglühet und dann in freyer Luft allmälig kalt geworden ist), die man, den Diamant ausgenommen, als die möglichst reinste betrachten kann, wird, nach Volta, mit Gold, Silber, Platin, Kupfer, Messing, Spiefsglanz, Zinn, Bley, Zink in Berührung gebracht, negativ elektrisch, während diese Metalle dagegen positiv elektrisch werden, und doch hat diese Kohle eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als die meisten dieser Metalle, und müfste also gerade umgekehrt positiv und letztere müfsten dagegen negativ elektrisch werden, wenn es nämlich in aller Strenge wahr wäre, dafs ein Körper um so elektropositiver ist, je gröfsere Verwandtschaft er zum Sauerstoff besitzt (m. s. Brugnatelli in Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. II. p. 557.). Der Diamant, den man als die reinste und dichteste Kohle betrachtet, wird mit fast allen anderen Körpern elektropositiv, und der Schwefel, dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht *auffallend* geringer, als die der Kohle zum Sauerstoff, ist, wird dessen ungeachtet, unter allen andern festen Körpern, mit dem Diamant im höchsten Grade negativ, während letzterer positiv elektrisch wird. (M. s. Herbert's Theoria phaenomenor. electricor. p. 163 u. 164., wo es in der daselbst befindlichen Tafel am Ende derselben heifst: «Gemmae universim, *quantum duritie praestabant*, tanto «*remotiorem* a negativis in positivorum ordine *locum* sortiebantur: Gemmarum maxime po«sitivus est Adamas; — [fit tamen ipso negativus cum pilis Cati-Cyprii].» Zu Anfange dieser Tafel steht der Schwefel als der allernegativste Körper. M. s. auch Ritter's System p. 250—252.).

§. 44.

Aus allen diesen Beobachtungen wage ich es, gegen Berzelius und Davy, zu schliefsen: *dafs das elektrische Verhalten der Massen der Körper zu einander wenigstens nicht immer im Verhältnifs steht mit dem elektrischen Verhalten ihrer in chemischer Wechselwirkung begriffenen Elementartheile.* Ich möchte hinzusetzen, dafs nur in den wenigsten Fällen die Elektricität der sich berührenden *Massen*, ihrer *Natur* und *Intensität* nach, eine *Uebereinstimmung* mit dem *chemischen* Verhalten dieser Massen gewährt. Davy hat es sich vorzüglich angelegen seyn lassen, das diesem *Entgegengesetzte* durch eine Menge von ihm beobachteter Thatsachen zu erweisen (in dessen Abhandlung über einige chemische Wirkungen der Elektricität in Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 33.); es würde aber dieser ausgezeichnete Chemiker gewifs wenigstens eben so viele *Ausnahmen*, die seiner Ansicht *entgegen* sind, haben finden können, wenn es in seinem Plan gelegen hätte, dieselben mit eben dem Eifer und Scharfsinn *aufzusuchen*, als er es in Betreff derjenigen Thatsachen gethan hat, die seine Ansicht bestätigen. Solange man also die *vielen Ausnahmen*, die hier statt finden, nicht gehörig *erklärt*, so lange man nicht im Stande ist, bestimmt anzugeben, *warum* es Ausnahmen giebt, so lange ist, glaube ich, der so wichtige Schlufs, *dafs die Elektricität das Bedingende des Chemismus sey — wenn man nämlich*

auf keine zuverlässigere Weise, als durch Beobachtung des elektrischen Verhaltens der Massen der Körper (das eben jene Ausnahmen zuläfst), *zum Zweck gelangte* — höchst *problematisch.* Uebrigens beweisen Herrn Davy's Versuche (a. a. O.) nur so viel, dafs Substanzen, deren Elementartheile zu einander chemische Affinität äufsern, auch, mit einander in Berührung gebracht; elektrisch werden; und zwar derjenige positiv, der im Kreise der Säule (nachdem die chemische Verbindung erfolgt ist) am — Pol, und der andere negativ elektrisch, der am + Pol der Säule erscheint. *Sie beweisen aber durchaus nicht umgekehrt, dafs alle Körper, die mit einander elektrisch werden, auch chemische Affinität* *), *und zwar im Verhältnifs ihres Elektrischwerdens zu einander, haben, und noch viel weniger sind jene Versuche im Stande, zu beweisen: dafs die Elektricität das Bedingende jeder chemischen Erscheinung sey.* Auch scheint es mir in der That sonderbar, wenn man wirklich glauben könnte, dafs *die*, verhältnifsmäfsig gegen die *chemische* Wirkung, so *äufserst schwachen Elektricitäten, die* Herr Davy, z. B. der Berührung des Kupfers mit geschmolzenem Schwefel, kurz vor dem Eintritt ihrer gegenseitigen Verbindung, *mittelst höchst empfindlicher Electrometer*, wahrgenommen hat, die *bedingende Ursache* der *chemischen Vereinigung* dieser Substanzen sey (m. s. Gehlen's Journ. Bd. V. p. 45.), da doch, während dieselbe zwischen nur mittelmäfsig grofsen Massen dieser Körper erfolgt, sich *mehr Licht und Wärme* entwickelt, als die gröfste Elektrisirmaschine in gleicher Zeit zu geben im Stande ist, und diese erstaunlich heftige Wirkung eine *ungeheuer viel mächtigere Ursache* voraussetzt **).

§. 45.

Bis jetzt ist die *Polarelektricität, als bedingende Ursache, nur für eine Klasse chemischer Phänomene wirklich erwiesen, nämlich für die Niederschlagung (in dendritischer Gestalt) der Metalle aus ihren Auflösungen durch andere Metalle.* Den *Beweis* aber, nebst der *Erklärung* des Phänomens, habe ich im 63sten Bande der Annales de Chi-

---

*) Auch Bergmann hat ähnliche Versuche, wie Aepinus, mit zwey Glasplatten angestellt; m. s. Opuscula ph. et ch. edit. Hebenstr. Vol. V. p. 386. Er sagt daselbst: „Denique notandum est „me diversa vitra, ex tenuioribus praesertim, reperisse, *cum ex eadem tabula et juxta se resecta „essent*, tamen contrarias semper electricitates ostenderent; ita ut altera pagina, sive fricaret, „sive fricaretur, semper +, altera autem semper — haberet."

**) Ich erinnere mich, einst beobachtet zu haben, dafs ein Stückchen Zink von ungefähr 70 □ Linien Oberfläche, aus einer Silbersalpeterlösung, in einer Stunde *mehr* Silber präcipitirte, als eine aus 100 Plattenpaaren bestehende Säule, deren Oberfläche zusammen genommen ungefähr 90000 □ Linien betrug, in derselben Zeit am — Pol reducirte. Wenn es daher gelänge, die Kräfte, die in der chemischen Sphäre wirken, nach Willkühr zu *dirigiren*, wenn es gelänge, *chemische* Batterieen zu konstruiren, wie würde nicht dann schwinden die jetzt bewunderte Macht der gröfsten voltaischen Batterien gegen die bis jetzt nur denkbare Macht dieser vielleicht noch zu entdeckenden? —

mie in meiner Abhandlung: de l'influence de l'électricté galvanique sur etc. 1807.) auf eine solche Art geliefert, dafs, vorausgesetzt das Wasser bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff (woran wohl nicht zu zweifeln ist), eine *gegründete* Einwendung durchaus *unmöglich* wird. Ich habe mich dabey *nicht*, wie Herr Davy, des *Elektrometers* bedient, welches mir für diesen Fall *nichts* geleistet hätte, wohl aber habe ich auf die bey diesen metallischen Arborisationen statt findende *actio in distans* vorzüglich aufmerksam gemacht, und überzeugend dargethan, dafs sie nicht anders, als *eine kontinuirliche elektrochemische Polarität* der *Elementartheile der Flüssigkeit* erklärt werden kann *).

---

*) Obgleich Wollaston, Ritter und Sylvester schon *vor mir* wahrgenommen haben, dafs in der *einfachen galvanischen Kette* das gefällte Metall sich nicht an dem elektropositiven (sich oxidirenden und auflösenden), sondern an dem elektronegativen absetzt, und somit auch schon auf die galvanische Natur des Phänomens hingedeutet haben, wofür auch eine Beobachtung von *Buchholz* noch überzeugender sprach (Gehlen's neues Journ. f. Chem. Bd. III. p. 423), so war die Sache doch noch zweifelhaft und *unerklärt* geblieben, und selbst Sylvester, der 1806 (Journ. f. Chem. Bd. I. pag. 540) den bis dahin überzeugendsten Versuch dafür lieferte (also ein Jahr *später*, nachdem ich die Metallarborisationen am — Pol der Batterie durch die *Polarität der Elementartheile erklärt, und einige Monate früher, als Brugnatelli, bewiesen hatte*, dafs Wasser und zersetzbare Flüssigkeiten am + Pol *oxygenirt*, am — Pol hingegen *hydrogenirt* werden, welches ganz gegen die damals herrschende Meinung war), nahm an, dafs während das Oxygen des Wassers vom Zink (+ Metall) aufgenommen wird, das Hydrogen desselben — „*unsichtbar durch die Flüssigkeit hindurch zum Platindrath (— Metall) geführt werde*" — s. zuletzt a. O., welche Annahme denn wahrlich beurtheilen läfst, bis zu welchen *verzweifelten* Mitteln der menschliche Geist zuweilen seine Zuflucht nimmt, wenn er keinen andern Ausweg *kennt!* Davy, der *geneigt* war, und es noch jetzt, aber freylich, *ohne zureichenden* Grund, ist, das Wasser für *einfach* zu halten (dess. Elemente, deutsche Uebers. Bd. I. p. 151 u. p. 453), sagte (schon 1800), diese Annahme betreffend: „and such an assumption is *incommensurable* with all known facts" (Nichols. Journ. Bd. IV. p. 400). Ritter hielt das Wasser für *einfach* (dess. Abhandl. Bd. II. p. 311), und als er im September 1806 das Phänomen der Metallniederschläge zu erklären suchte, schlüpfte er mit folgenden *naiven* Worten über das *Wichtigste* (die actio in distans) hinweg: „*dafs aber endlich hier Oxigen und Hydrogen in gröfseren Entfernungen von einander erscheinen, als bey blofs einem Metalle* (welches Letztere er auch nicht erklärte), *dächte ich, müfste den geringsten Kummer machen,*" (Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. I. p. 420). Was nun Ritter's Versuche, welche die Einfachheit des Wassers beweisen sollen, anbetrifft, so verweise ich auf die von mir für dergleichen Fälle im *Allgemeinen* gegebene *Widerlegung* (Ann. de Chim. Juillet 1807. p. 30). — *Vor* Erscheinung meines ersten Aufsatzes (Rom 1805), der im April des darauf folgenden Jahres in den Annales de Chimie abgedruckt wurde, ist meines Wissens *Niemand* auf die Idee gekommen, dafs bey der galvanischen Wasserzersetzung die *Elementartheile* dieser Flüssigkeit *selbst* eine den *Elementen der Säule gleiche Polarität* annehmen, und *mittelst derselben* ein *wechselseitiger Austausch* unter

Diesen *Beweis*, diese *Erklärung* und die oben (§. 42) erwähnte *Ursache*, *warum* die Elektricitäten, während der chemischen Einwirkung, *nicht* am *Elektrometer* wahrnehmbar sind, kann man, meines Erachtens, *mit Recht* als die *wahren Grundpfeiler des elektrochemischen Systems* betrachten. Sie berechtigen uns, wenigstens mit grofser Wahrscheinlichkeit *analogisch* zu schliefsen, dafs *das*, was in einer *Klasse chemischer Phänomene* die *wirkende Ursache oder das Bedingende* ist, es wohl auch in *allen andern chemischen Phänomenen* seyn mufs. Wollte man aber das *elektrochemische System vorzugsweise* auf das von Davy beobachtete *elektrische Verhalten der Massen* der Körper, die zu einander chemische Affinität äufsern, *gründen*, so würde der *Grund* schwerlich die *Last des Gebäudes* zu tragen im Stande seyn, und es stürzt in Trümmern zusammen, wenn man nur an irgend eine Erfahrung aus dem Stegreif genommen erinnert; z. B. dafs, nach Wilke, geschmolzener Schwefel, in gläsernen Gefäfsen ausgegossen, negativ elektrisch wird, während das Glas, das doch zum Sauerstoff gar keine Affinität, der Schwefel hingegen zu diesem Körper eine sehr starke hat, positiv elektrisch wird; m. s. Priestl. Gesch. d. Elektr. p. 147, ferner vergl. m. Volta's meteorolog. Briefe. Leipz. 1793. Bd. I. pag. 257. Endlich hat auch Herr Prof. Pfaff durch sorgfältig angestellte Versuche längst gezeigt, dafs das elektrische Verhalten der *Massen selbst solcher Körper, die chemisch auf einander zu wirken vermögen, keineswegs beständig* im Verhältnifs steht mit dem elektrischen Verhalten ihrer *Elementartheile* im Kreise der voltaischen Säule; und sehr richtig sagt dieser scharfsinnige Beobachter: „dafs Herr Davy *zu rasch* aus *einzelnen* Versuchen *allgemeine* Folgerungen „gezogen hat;" m. s. Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 87. Zink, Zinn, Silber, Kupfer werden, nach Pfaff, mit koncentrirter Salzsäure *negativ* und letztere *positiv* elektrisch. Silber, Eisen, Zink, Zinn werden gleichfalls, mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht, *negativ*, das Zinn wurde auch in einem Versuche mit höchst koncen-

---

ihnen statt finden mufs. Diese Theorie habe ich auch bey der Erklärung der auf *chemischem* Wege bewirkten Metallniederschläge angewandt und entscheidende Versuche für die *Wahrheit* derselben angeführt (a. a. O. Juillet 1807).

Wenn daher vor kurzer Zeit ein gewisser Physiker, mittelst eines *Mikroskops äufserst deutlich* bemerkt haben will, dafs die durch Kupfer gefällten Silberdendriten *nicht* durch *Juxtaposition*, sondern, wie er sagt: „*aus einander heraus, ganz und gar wie eine Pflanze,*" wachsen — so entsteht gleich Anfangs die Frage, ob sie wachsen wie das *Holz*, oder wie die *Rinde* der der *Dykotiledonen* (oder wie der *Stamm* der *Monokotiledonen*)? Uebrigens mufs ich bedauern, dafs jener Physiker meine angeführten Aufsätze in den Annales de Chimie entweder nicht im *Original* gelesen oder sie nicht verstanden hat, und ich kann ihn *höchstens* nur seines übernatürlichen *Scharfsehens*, gewifs aber *nicht*, in dieser Angelegenheit, seines *Scharfsinns* wegen preisen. Zwar hat er später selbst bekannt, dafs er früher über einen Gegenstand schrieb, von dem er gerade das Wichtigste *nicht verstanden* hatte; dessen ungeachtet fährt er fort, Einwendungen gegen die *elektrochemische* Theorie der Metallniederschläge zu machen! — ?

trirter und wasserklarer Schwefelsäure *negativ*, die Säure hingegen *positiv*, ja sogar mit der oxidirten Salzsäure (flüssige Chlorin) wurden Gold, Zinn, Zink *negativ* und die Säure *positiv* elektrisch; a. a. O, p. 103 — 105. Eine so grofse Menge von *Anomalien* berechtigt mich, zu schliefsen, dafs Herrn Davy's Beobachtungen, das elektrische Verhalten der *Massen* solcher Körper betreffend, die unter gewissen Bedingungen *chemisch* auf einander zu wirken fähig sind, wohl zum Theil *mit zur Bestätigung* des *elektrochemischen Systems*, *nur nicht zur Begründung desselben* (wie es Berzelius in Schweigg. Journ. Bd. VI. p. 125 und andere Chemiker geglaubt haben) dienen können, indem die *Niederschlagung der Metalle* aus ihren Auflösungen mittelst anderer Metalle, und die dabey statt findende *actio in distans*, die mit de gewöhnlichen Begriff von *chemischer Affinität* durchaus *unverträglich* ist, uns weit *überzeugendere Beweise* dafür liefern.

§. 46.

Man hat die Frage aufgeworfen, wie denn die *Polarelektricität* (Galvanismus) das *Bedingende* des Chemismus zu *Anfange* der Metallniederschlagung seyn kann, *ehe* noch das zu fällende Metall auf dem fällenden reducirt worden ist? Es ist aber leicht einzusehen, dafs, da die Auflösung, aus welcher das gelöste Metall mittelst des fällenden gefällt werden soll, aus den *Elementartheilen mehrerer heterogener* Körper zusammengesetzt ist, nämlich zum wenigsten aus den Elementartheilen des *Wassers*, der *Säure* und des *Oxids*, hier nicht nur *alle*, sondern *mehr Bedingungen* erfüllt sind, als nöthig wären, um mit den *Elementartheilen* des fällenden Metalls *eine* galvanische Kette hervorzubringen. In der *Flüssigkeit selbst* mufs schon, mittelst der darin befindlichen *heterogenen Elementartheile*, ein *beständiger Galvanismus* thätig seyn, der sich nur deshalb durch keine chemische Erscheinung äufsert, weil alle dabey wirksamen *elementarelektrischen* Kräfte im *Gleichgewicht* sind. Diefs Gleichgewicht bedarf nur einer *Störung*, und sogleich tritt der *chemische* Effekt unfehlbar hervor. *Die Ausscheidung eines gelösten Metalls mittelst eines andern mufs daher allemal dann statt finden, wenn die Summe der diese Ausscheidung begünstigenden elementarelektrischen Kräfte gröfser ist, als die Summe der elementarelektrischen Kräfte, welche jener Ausscheidung entgegen wirken.* Dieser Ausdruck ist *allgemein*, und ich brauche die verschiedenen zwischen den Elementartheilen wirkenden elektrischen Spannungen wohl nicht einzeln zu nennen; es giebt deren so viele, als es in der Flüssigkeit da, wo sie vom präcipitirenden Metall berührt wird, *heterogene* Elementartheile giebt, die sich gleichfalls berühren, d. h. in die Sphäre der polarelektrischen Wirksamkeit gerathen. Obige Frage enthält also in der That gar keine Einwendung gegen den von Ritter, Sylvester und mir gelieferten Beweis, dafs der Galvanismus das *Bedingende* der Metallarborisationen ist. Sie ist von Personen als Einwurf betrachtet worden, die den Galvanismus *nur* zwischen heterogenen Massen sich wirksam dachten und ihn (ich weifs nicht warum) zwischen *heterogenen Elementartheilen* nicht zugeben wollten. Beyläufig glaube ich hier noch anführen zu müssen, dafs der eben erwähnte beständige Galvanis-

mus, der zwischen den heterogenen Elementartheilen in einer Flüssigkeit statt finden mufs, selbst wohl der *wahre Grund des Flüssigkeitszustandes* seyn möchte. Dieſs wird mir daraus wahrscheinlich, dafs, wenn man irgend einer Flüssigkeit dasjenige *entzieht*, was den Galvanismus bedingt, nämlich die *Wärme* oder *indifferente Elektricität*, sie durchaus *erstarren* (gefrieren) mufs, und dafs man dagegen jeden *festen* Körper *flüssig* machen kann, wenn man ihm dasjenige ertheilt, was den Galvanismus zwischen seinen Elementartheilen *rege* macht (nämlich Wärme). Da die Elementartheilchen einer solchen Flüssigkeit von den zunächst liegenden Elementartheilchen nach allen Seiten polarisch *angezogen* und *abgestofsen* werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen *elementarpolarischen Cirkel* (etwa so) vorstellen könnte, in derselben statt finden, und darin möchte auch wohl der Grund zu suchen seyn, warum eine Flüssigkeit nur durch ihre Höhe und nicht durch ihre Masse auf einen gegebenen Theil der Basis einer aus ihr gebildeten Säule zu drücken vermag. Man könnte dagegen zwar einwenden, dafs auch *einfache* Körper flüssig werden können; hieranf aber erwiedere ich, dafs diese Körper (z. *B.* die Metalle) höchst wahrscheinlich nicht *wirklich einfach* sind, und zum wenigsten das + E oder — E *chemisch* gebunden enthalten Wenn wir uns einen Atom Wasser so $\overset{\frown}{+-}$ versinnlichen, und mit — den Sauerstoff, mit + hingegen den Wasserstoff bezeichnen, so werden wahrscheinlich die Elemente eines zweyten, dem ersteren beygefügten Atoms, sich nach polarelektrischen Gesetzen, nämlich so $\overline{+}\underline{+}$, *ordnen*. Dieſs ist aber gerade die Stellung, in welcher ein *immerwährender wechselseitiger Austausch der Elementartheile des Wassers* statt finden kann, und dies kann das *Wesentliche* seiner *Flüssigkeit* bey einer *Temperatur* seyn, welche *hinreicht*, den *erforderlichen Grad polarelektrischer Spannung* zu unterhalten. Wenn das Wasser *gefrieret*, mag wohl die polarische Anordnung dieselbe bleiben, nur findet der *wechselseitige Austausch der Elementartheile nicht mehr statt.*

Das Glühen der Körper scheint mir gleichfalls ein *polarelektrischer* Proceſs zu seyn, jedoch ist *hiezu* kein wechselseitiger Austausch ihrer (ponderablen) Elementartheile erforderlich, und beym Glühen fester Körper ist derselbe sogar unmöglich. Die Elementartheile eines jeden (auch für einfach gehaltenen) Körpers haben ohne Zweifel ihre *elektrischen Pole*, durch welche sie zusammen *kohäriren*. Wird nun mittelst der Hitze die elektrische Polarität gesteigert, so mufs endlich, nachdem die Theilchen der Masse gehörig *auseinander getrieben* (ausgedehnt) worden sind, ein Moment eintreten, in welchem sich die an den Polen aus der Hitze ausgeschiedenen Elektricitäten wieder, mit gleichzeitiger Ueberwindung eines gewissen Hindernisses, gegenseitig verbinden; m. s. meine Abhandlung in Schweigg. Journ. Bd. XIV. Die Elektricitäten sind natürlich nicht an der *Masse* des Körpers wahrnehmbar, weil die indifferente Elektricität (Hitze) *erst zwischen den Polen der Elementartheile* ausgeschieden und an denselben *gebunden* wird. Bey

einer *Uebersättigung* der Pole mit den Elektricitäten müssen letztere sich wiederum zu *Wärme* oder *Licht* vereinigen. — Sollten sich diese Ideen in's Künftige *bewähren*, so könnten sie auch dazu dienen, *das Reich des Todten den Lebendigen zu vindiciren.* Auch aus der Physiologie läfst sich ein Beweis für die Lebendigkeit des Wassers ableiten. Es dient nämlich (mit anderen damit mischbaren Stoffen vermengt) zur *Ernährung* aller lebenden Wesen. Es ist das Excipiens, welches die nahrhaften Stoffe in sich aufnimmt (z. B. Gallert, Schleim, Amylon, Osmazom, Zucker) und durch welches dieselben erst nahrhaft werden. Nun haben aber alle diese Nahrungsstoffe ihren *Ursprung* von *lebenden* Wesen, und das anorganische Reich liefert für *Thiere kein einziges* Nahrungsmittel. Sollte dies nicht auch darauf hindeuten, dafs auch das *Wasser*, gleich den Wesen, von welchen jene Nahrungsmittel herrühren, *lebendig* ist, nämlich das *flussige* Wasser, welches erst in der Erstarrung (Eisbildung) seinen *Tod* zu finden scheint.

§. 47.

Bis jetzt ist meines Wissens kein Beyspiel bekannt, dafs ein Metall im reinen Zustande *sich selbst* aus einer gleichfalls reinen in allen ihren Theilen gleichmäfsig koncentrirten Auflösung regulinisch ausgeschieden hätte (m. s. Ritter in Gehlen's neuem Journal Bd. IV. p. 261). Ich habe einen Stift des *reinsten* aus dem Hornsilber reducirten Silbers in einer säurefreyen und auch in einer andern mit etwas Säure geschärften Lösung von reinen Silbersalpeterkrystallen in Wasser einige Tage stehen lassen, ohne dafs sich die mindeste Spur einer Reduktion gezeigt hätte. Wenn ich einige Tropfen von derselben Lösung auf einer blanken Platte desselben chemisch reinen Silbers an freyer Luft allmälig *verdampfen* liefs, so erhielt ich krystallisirten Silbersalpeter *unverändert* wieder; es zeigte sich aber am Rande des verdampften Tropfens eine Schwärzung der Silberplatte, welche entweder einer *Oxidation* des Silbers, oder auch einer Spur von *Reduktion* zugeschrieben werden kann. Falls das Letztere statt fand, so kann dies ohne Zweifel *nur daher* rühren, weil die *verdampfende* Flüssigkeit am *Rande* allmälig *koncentrirter*, als nach der *Mitte* zu, werden müfste, und somit eine *Bucholzische Kette* aus zwey Flüssigkeiten (Leitern der zweyten Klasse) und einem Leiter der ersten Klasse entstehen konnte. Ich habe mich jedoch von der Reduktion nicht deutlich überzeugen können, und glaubte, dafs die Schwärzung von *Oxidation* herrührte, durch den Sauerstoff der Luft, da, wo sie mit der Lösung in Berührung stand, oder auch durch die freye Säure der Flüssigkeit veranlafst. Diese Schwärzung war vorzüglich dann sichtbar, wenn die Lösung etwas freye Salpetersäure enthielt. Auf jeden Fall bleibt es gewifs, dafs *reines Silber sich selbst*, aus einer Auflösung, die in allen ihren Theilen *gleichmäfsig koncentrirt* ist, und die nicht *verdampfen* kann, *durchaus nicht regulinisch* auszuscheiden vermag, eben so wenig, als dies der Fall mit *Zinn* ist, das, nach Ritter (a. a. O.), kein metallisches Zinn aus einer Zinnauflösung gleicher Koncentration auszusondern vermag. Wenn aber das Silber *kupferhaltig*, oder ein anderes Metall ihm beygemengt ist, sey es auch nur in höchst geringer Menge; so kann die Sil-

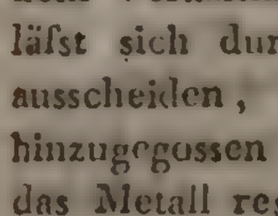
herausscheidung allerdings statt finden. Es ist daher dem von Hrn. Gruner angewandten *kupferhaltigen* Silber zuzuschreiben, dafs derselbe Silber aus einer salpetersauren Silberlösung durch Silber scheinbar fällte. Indefs ist es auch möglich, dafs Hr. Gruner, ohne es zu wissen, mit einer Bucholzischen Kette, d. h. mit Schichten einer Silberlösung von verschiedenen Koncentrationsgraden operirt hat (m. s. Gilb. An. VIII. p. 222. vergl. v. Arnims Beobacht. ebendas. IX. p. 388.); ja ich habe bemerkt, dafs man das reine Silber nur mit Kupfer oder besser mit Zink zu *reiben* braucht. so wird an der geriebenen Stelle, beym nochmaligen Eintauchen in die säurefreye Silberlösung, sogleich das gelöste Silber regulinisch abgesondert, nur dauert die Wirkung nicht lange. Die Oxidabilität eines sehr oxidablen Metalls wird durch eine gewisse verhältnifsmäfsige *chemische Beymengung* eines wenig oxidirbaren Metalls nicht nur nicht — wie man es nach den gewöhnlichen Begriffen von chemischer Affinität erwarten sollte — vermindert, sondern sie wird *erhöhet*, welches mir offenbar zu beweisen scheint, dafs die *Elementartheilchen* der Körper, selbst nach erfolgter chemischer Verbindung, eine gegenseitige elektrische Spannung beybehalten, und dafs die *atomistische* Vorstellung von den Verbindungen der Körper die *richtige* ist, für welches Letztere auch die Dalton-Berzelius'sche Proportionslehre höchst überzeugende Beweise liefert. So z. B. fand ich einst, dafs eine käufliche sehr schwache Salzsäure, die ein wenig Eisenoxid enthielt und dadurch ein gelbliches Ansehen angenommen hatte, mit Zink nur in *sehr geringer Menge* Wasserstoffgas entband, dafs aber diese Gasentbindung mit der *gröfsten Heftigkeit* erfolgte, als ich dieselbe Säure auf flüssiges Quecksilber gofs, welches einige Tage mit einem Zinkstab in Berührung gestanden hatte, und aus welcher ich den Zinkstab, ehe ich die Säure hinzugofs, herausgenommen hatte. Dies Quecksilber enthielt nämlich Zink in sich aufgelöst.

§. 48.

Ich füllte eine zwey Zoll hohe Glasröhre, die an ihrem untern Ende mit Siegellack verstopft war; zur Hälfte mit einer koncentrirten Lösung der Silbersalpeterkrystalle in Wasser an, tauchte den oben erwähnten Stift von chemisch reinem Silber hinein (der eben so hoch wie die Glasröhre war), und liefs nun vorsichtig, den Stift entlang, reines Wasser hineinlaufen. Nach 48 Stunden fand ich an dem untern Theil der Röhre, am *Glase*, zwei bis drey Linien hohe Silberdendriten, deren Wurzel von der *untersten* Spitze des Stifts ausging und deren Zweige sich nach *oben* hin richteten und in dieser Richtung später fortwuchsen. Der Hydrogenpol war also am *untersten* Ende des Stifts, da wo die Flüssigkeit am meisten koncentrirt seyn mufste; der Oxigenpol mufste sich am oberen Theile befinden; auch sahe ich mittelst der Loupe zwey bis drey *bräunliche Zonen* am oberen Theil des Silberstifts. Das Merkwürdige hiebey ist, dafs sich die Silberdendriten *am Glase* und nicht am Silber selbst angelegt hatten, obwohl die Wurzel der Dendriten mit dem Silberstift unmittelbar zusammenhing. Die zuerst präcipitirten Theilchen dienten den nachfolgenden zur Unterlage, und alle ausgeschiedenen Silbertheilchen bildeten ein Continuum mit dem unteren

Theil des primitiven Silberstifts*). Es mufste aber offenbar hier die *Polarität der Elementartheilchen* mitgewirkt haben, weil die ausgeschiedenen Silbertheilchen eine *Tendenz* zeigten, sich von dem Silberstift *ab*- und dem Glase zuzukehren. Dies Beyspiel gehört zu den von Ritter (a. a. O., ferner im Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. I. p. 351, auch im elektr. System) und Bucholz (im Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 127.) beobachteten, in welchen stets zwei Leiter der zweiten Klasse mit einem der ersten in *galvanisch-chemische* Thätigkeit geriethen.

(Sollte man sich nicht auf folgende Art den Vorgang bey dergleichen Ketten versinnlichen können?



Es sey *c d* der Silberstift, unterhalb der Linie *a b* befinde sich die Silbersalpeterlösung und über ihr das reine Wasser. Im Wasser, oder besser im mit etwas Salpetersäure geschärften Wasser, zieht der Theil *c* des Silberstifts den Oxigenpol der Wasseratome an, weil es sich zu oxidiren strebt, es stöfst dagegen den Hydrogenpol dieser Atome ab. Unterhalb *a b* zieht dagegen das Silbersalpetersalz den Hydrogenpol der Wasseratome an, weil es sich zu desoxidiren strebt, und dadurch kann schon ein *kontinuirlicher Austausch der Elemente der Wasseratome nach der Richtung c d* statt finden, so dafs die beyden Hälften eines Metalls *c* und *d* sich wie zwei heterogene Metalle verhalten. Sollte vielleicht etwas Aehnliches beym Berühren zweyer trockener Metallplatten in dem *Medio* statt finden, von welchem sie umgeben sind, und sollte wohl in der Toricellischen Leere bey sorgfältigem Ausschlufs jeder Feuchtigkeit Galvanismus statt finden können?)

§. 49.

Bey allen dergleichen Metallpräcipitationen, sowohl in der Bucholzischen Kette, als auch wenn nur ein Metall ein anderes aus seiner Auflösung fällt, findet stets eine *Molekularwasserzersetzung* statt; dies ergiebt sich offenbar daraus, dafs wenn statt des Wassers ein anderes durch die Polarelektricität (im Kreise der Säule) schwer oder gar nicht zu zerlegendes Medium angewendet wird, die Metallausscheidung nicht nur *stockt*, sondern sogar in dem Verhältnifs stockt, als der Flüssigkeit *Wasser entzogen* wird, und umgekehrt. So läfst sich durch Zink das Bley aus einer Lösung des essigsauren Bley's in *Alkohol* nicht ausscheiden, wohl aber erfolgt die regulinische Ausscheidung gleich nachdem man *Wasser* hinzugegossen hat. Eben so wenig kann man aus Bleyoxid- oder Kupferoxid-haltigem *Oel* das Metall regulinisch, mittelst Zink u. s. w. ausscheiden. Wenn man dagegen einwenden wollte, dafs auch Metalle, welche mittelst gewisser Säuren das Wasser nicht zu zerlegen vermögen, dennoch andere Metalle aus ihren Auflösungen regulinisch fällen, wie z. B. Quecksilber das Silber, oder diese beyden das Gold, so mufs man nur erwägen, dafs alle-

---

*) An diesem unteren Theile entwickelten sich auch einige höchst kleine Gasbläschen.

mal *das fällende Metall mit den Atomen des in der Flüssigkeit aufgelösten eine* einfache galvanische *Molekularkette* bildet, welche allerdiugs das Wasser zu zersetzen fähig ist, wenn gleich keines von beyden *für sich* es zu thun vermag. Dafs aber auch *zwischen Atomen* ohne allen Zweifel eine solche polarelektrische Wirkung statt finden kann, beweist unter andern auch das Verhalten des Quecksilbers, welches Zink in sich aufgelöst enthält; m. s. §. 47.

§. 50.

Ueberhaupt ist jedes galvanische Phänomen nur eine Unterbrechung des zwischen den Elementartheilen des Wassers durch sich selbst und immer fort statt findenden, oder (mit andern Worten) eine Ausgleichung des Unendlichen kreisförmigen zu einem Endlichen linienförmigen. Die voltaische Säule besteht aus lauter solchen unterbrochenen und *gehörig geordneten Wassermolekularsäulen*, deren Wirkung durch die *Anordnung* an den *Enden* der Linien (den Polen) *gesteigert* wird. Die sogenannte *trockene* Säule ist dieser *analog;* nur glaube ich nicht, dafs ein linienförmiger *realisirter* Austausch der Elementartheile des Wassers *absolut* erforderlich ist zur Hervorbringung einiger Wirkung; vielmehr scheint mir eine blofse *polarische Disposition der Elementartheile des Zwischenleiters, ohne* dafs der wechselseitige Austausch wirklich statt findet, wenigstens für die *Elektrometerwirkung* hinzureichen. So in den Säulen, wo Glas oder Papier der *Zwischenleiter* ist.

§. 51.

Die *Lösung* eines Salzes im Wasser scheint nur *eine Interpolation seiner eigenen Elementartheile in dem unendlich thätigen galvanischen Molekularkreis des Wassers, oder ein Beytreten der Elemente des Salzes zur galvanischen Molekularthätigkeit des Wassers zu seyn.* Diejenigen Salze, die dieses Beytritts unfähig sind, nennen wir *unlösliche.* Dieser Beytritt mufs ohne Zweifel die galvanische Molekularthätigkeit des Wassers *erhöhen*, und eben dadurch wird seine elektrische *Leitungsfähigkeit* vermehrt. Wenn wir z. B. das Kochsalz, nach Gay-Lussac, Thénard und Davy, im trockenen Zustande als *Chlorinnatronium* betrachten, und durch — die Chlorin, durch + hingegen das Natronium bezeichnen, so wird ein Atom dieses Salzes mit einem Wasseratom sich auf folgende Weise zusammenstellen $\mp\pm$; dadurch aber entsteht wieder, wie schon erwähnt wurde, eine kreisförmige *galvanische Molekularbewegung*, und dafs eine solche wirklich statt findet, sehen wir auch daraus, dafs das Salz, mit Wasser übergossen und ruhig stehen gelassen, doch nach einigen Tagen oder Wochen, auch wenn die Temperatur sich nicht ändert, *gleichmäfsig in der ganzen Flüssigkeit vertheilt wird.* Uebrigens mufs ich hier noch anmerken, dafs ich schon im Jahre 1805 auf die immerwährende polarische Molekularthätigkeit des Wassers aufmerksam gemacht habe; damals nämlich, als ich die galvanische Wasserzersetzung (weit *früher* als Davy und Berzelius) durch die polarische Anordnung und den wechselseitigen Austausch

der Elementartheile des Wassers +—+—+—+—. . . erklärte; m. s. Annales de Chimie §. 58. p. 69.

Lösung und *Auflösung* sind meines Erachtens in so fern von einander verschieden, als erstere das Flüssigwerden eines festen Körpers mittelst eines flüssigen bezeichnet, bey welchen das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektricität *nicht* in dem ursprünglichen flüssigen und festen *trennbar* ist (z. B. Salz in Wasser gelöst); letztere dagegen das Flüssigwerden eines festen Körpers mittelst eines flüssigen andeutet, bey welchem das neuentsandene flüssige Produkt durch galvanische Elektricität in seinen Elementen *zerlegbar* ist (z. B. Säure und Base).

§. 52.

Die Gegenwart eines gewissen Ueberschusses von *Säure* in der Metallsolution, aus welcher das gelöste Metall mittelst eines andern ausgeschieden wird, vermag die regulinische Ausscheidung zu begünstigen, indem die Säure mit dem fallenden Metall eine elektrochemische Spannung eingeht, durch welche die *Polarität* der Wasseratome da, wo sie mit ihrem Oxigenpol die Fläche des fallenden Metalls berühren, *gesteigert* wird. So z. B. wird nach Bucholz das Kupfer aus einer *völlig neutralen* schwefelsauren Auflösung desselben durch Eisen nicht gefällt, wohl aber stellt sich die regulinische Ausscheidung sogleich ein, sobald als man der Flüssigkeit einige Tropfen Säure zugesetzt hat. Würde man aber einen gar zu grofsen Ueberschufs von freyer Säure in der Flüssigkeit walten lassen, so würde nicht allein das Eisen, sondern auch das schon auf demselben gefällte Kupfer, wieder aufgelöst werden, mithin die Kupferausscheidung nicht nur = o, sondern auch sogar negativ werden. Das angeführte von Bucholz beobachtete Beispiel (Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. VII. p. 738) ist in so fern merkwürdig, als es dem in §. 50 Gesagten zu widersprechen *scheint;* denn man sollte wohl glauben, dafs das Eisen mit den in der Flüssigkeit befindlichen Kupferatomen eine elektrische Spannung einzugehen vermag, die fähig ist, das Wasser zu zersetzen, mithin das elektronegative Kupfer am elektropositiven Eisen auszuscheiden. Es hat aber Hildebrandt (in Gehlens's Journ. f. Chem. u. Phys, Bd. VI. p. 46) beobachtet, dafs eine *Silbereisensäule* aus 100 Plattenpaaren, deren Elemente Silber, Eisen und Kochsalzlauge waren, *aufserst schwach* wirkte. Eine einfache Kette aus Silber und Eisen mufs also eine wenigstens *hundertmal schwächere* Wirkung*) hervorbringen, und eine einfache Kette aus Kupfer und Eisen mufs noch *viel schwächer,*

*) Ich will hier annehmen, dafs die Intensität der Wirkung der Säule nur in gleichen arithmetischen Verhältnissen wachse. Sie soll aber nach Biot (Rapport fait à la Cl. d. Sc. math. et phys. etc...., ferner in Haüys Traité de Phys. T. II. p. 21) im Verhältnifs des *Quadrats* der Plattenpaare wachsen.; Also wäre die Wirkung eines einfachen Plattenpaars $= \frac{1}{100^2} = \frac{1}{10000}$ von der einer Säule von 100 Plattenpaaren.

oder gar nicht mehr merklich wirken, weil Kupfer in der elektrischen Spannungsreihe dem Eisen sehr nahe, Silber hingegen sehr weit davon absteht. Es scheint, dafs das Eisen bey der *geringsten Oxidation* an der Oberfläche seinen elektrischen Standpunkt *auffallend ändert*. Wird aber diese Oxidschicht durch verhältnifsmäfsig vorhandene freye Säure aufgelöst, so kann es seinen ursprünglichen elektrischen Standpunkt als Metall behalten, und, indem es mittelst der Säure das *Wasser zersetzt*, mufs das Kupfer ausgeschieden werden.

Einen merkwürdigen Beleg für die Ansicht, die ich hier dargestellt habe, dafs nämlich das fällende Metall mit den Elementartheilchen des aufgelösten eine *polarisch-elektrische* Spannung eingehet, habe ich schon vor mehreren Jahren (in Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. VII. p. 703) geliefert. Kupfer vermag das Bley aus der salzsauren Auflösung des letztern nicht merklich auszuscheiden; wenn aber in der Auflösung auch noch salpetersaures Zinn vorhanden ist, so scheidet sich regulinisches Bley (nach einigen Tagen) aus, und das gelöste Zinn fällt, indem es mit dem Kupfer den positiven Pol bildet, und sich wahrscheinlich stärker oxidirt, als weifses Oxid zu Boden. Offenbar ist hieraus zu schliefsen, dafs die Gegenwart des Zinns die elektrische Molekularspannung mit dem Kupfer *vermehrt*, und dadurch die Ausscheidung des Kupfers vermittelt. Man mufs dies aber *nicht so* verstehen, als wenn immer *nur allein* die *elektrochemische* Spannung, die das *fällende* Metall *mit einem der in der Flüssigkeit gelöst befindlichen* ausübt, die regulinische Ausscheidung eines oder mehrerer der gelösten *entscheidet*. Ich habe nur zeigen wollen, *dafs auch diejenige Spannung mit in Rechnung zu bringen ist, die das fällende Metall mit den Elementartheilchen des in der Auflösung befindlichen eingeht, und dafs die Aktivität des letzteren, es möge nun als Oxid, oder als Metall, oder auch als Salz, in der Auflösung wirksam seyn, nicht übersehen werden darf.* Uebrigens aber gilt der im §. 46 gegebene Satz, um in allen Fällen den Erfolg daraus zu bestimmen; man mufs durchaus nicht blofs eine oder die andere elementarelektrische Spannung als allein für sich die regulinische Ausscheidung des gelösten Metalls *entscheidend* betrachten, *sondern man mufs die Summe aller elementarelektrischen Spannungen evaluiren* und darnach den Erfolg bestimmen. In dem jetzigen Zustande der Wissenschaft ist dies aber schwer möglich, weil man die Intensität der elementarelektrischen Spannungen nicht gehörig kennt; daher ist es am sichersten, sich an die reine Erfahrung in Betreff jener Ausscheidungen zu halten. So z. B. läfst es sich wohl voraussehen, dafs Kupfer das Zinn aus der salzsauren Lösung des letzteren nicht zu fällen vermag, weil, umgekehrt, Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen fällt. Dessen ungeachtet vermag das Kupfer das Zinn, besonders in der Siedhitze, jedoch nur unvollkommen und langsam, in Gestalt eines schwarzen Niederschlages, auszuscheiden, wenn sich letzteres in kaustischer Kalilauge als Oxid gelöst befindet*). Das Silber, selbst das-

*) Zu dieser Beobachtung hatte ich das Zinnoxid aus der salzsauren Zinnlösung gefällt, mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser es ausgewaschen und dann in koncentrirter kaustischer Kalilauge aufgelöst. Diese zinnsaure Kalilösung mufste wohl noch ein wenig Salzsäure enthalten.

jenige, welches $\frac{1}{7}$ Kupfer enthält, vermag dies nicht zu bewerkstelligen; theils weil es mit dem Sauerstoff eine geringere Spannung eingeht, als das Kupfer, theils aber auch und hauptsächlich, weil, wenn sich auch eine höchst geringe Silberoxidschichte bilden würde, diese doch die *fernere* Wirkung *verhindern* müfste, indem sie sich in der Kalilauge *nicht aufzulösen* vermag, welches dagegen mit dem Kupferoxid vorzüglich dann sehr gut erfolgt, wenn das Kali einen Antheil Kohlensäure enthält (m. s. Chenevix in Trans. phil. 1802). Nach Proust löst auch das kaustische Kali das Kupferoxidhydrat auf (m. vergl. Berthollet Essai de Statique chim. T. II. p. 478).

Uebrigens brauche ich wohl kaum noch zu erinnern, dafs, wenn die Elementartheile des in der Flüssigkeit aufgelösten Metalls mit den Elementartheilen des in *Masse* angewandten eine solche elektrochemische Spannung eingehen, dafs erstere + E, letztere hingegen — E erhalten (z. B. Silber mit Zinnauflösung), alsdann natürlich keine Wirkung statt finden kann, weil die elektropositiven Atome dem Wasser den Sauerstoff nicht mehr entreifsen können, *da sie ihn schon besitzen*, und das elektronegative Metall *für sich allein* (ohne dafs zugleich der Sauerstoff des Wassers angezogen wird) *eine zu schwache* Wirkung äufsert, um den Wasserstoff des Wassers zu isoliren. Um so merkwürdiger ist das angeführte Beyspiel, in welchem Kupfer das Bley dadurch auszuscheiden vermochte, dafs sich auch noch Zinn in der Auflösung befand. Durch die Gegenwart des letzteren mufs das Kupfer gegen das Bley positiv und dieses negativ geworden seyn.

§. 53.

Endlich mufs ich nun noch auf die *Heterogenität* der kleinsten Theile eines *einzelnen* Metalls, wie sie schon Jäger (in Gilbert's Annalen Bd. XI.) und Ritter (in Gehlen's Journal Bd. I. p. 399) beobachtet haben, aufmerksam machen. Wenn man geschmolzenen Zink in eine cylindrische Form ausgiefst, und ihn darin langsam erkalten läfst, so wird die gebildete Zinkstange, wenn sie einige Zeit in verdünnter Salzsäure gelegen hat, nicht nur eine sehr *rauhe Oberfläche* an der von der Säure berührten Stelle zeigen, sondern man wird auch mittelst der Loupe deutlich *tetraedrische* und *kubische* kleine Krystalle darauf wahrnehmen können. Diese kleinen Krystalle erscheinen vollkommen *blank*, während die vertieften Stellen *matt* aussehen. Hieraus ist offenbar zu schliefsen, dafs die Elementartheile des homogen *scheinenden* Zinks sich dennoch *heterogen* (wie zwey verschiedene Metalle) verhalten, und dafs die elektropositiven Pole dieser Elementartheile vorzugsweise sich oxidiren, während die elektronegativen Pole Wasserstoff entbinden. Demnach ist auch die einfache Wasserzersetzung mittelst des Zinks u. s. w., ohne Mitwirkung eines anderen Metalls, recht sehr wohl aus *polarelektrischen* (galvanischen) *Gesetzen* abzuleiten, und wahrscheinlich findet die Wasserzersetzung allemal statt, wenn bey einer gewissen Temperatur die *elektrische Differenz* der *Pole der Atome des zersetzenden Körpers gröfser ist, als die der Atome des Wassers*. Ueberhaupt ist jeder brennbare Körper, also auch jedes für einfach gehaltene Metall, der Diamant und der Phosphor, als ein *Kompositum*

zu betrachten, das zum wenigsten einen *imponderablen* Bestandtheil, nämlich — E, *chemisch* an dem *ponderablen* gebunden enthält; denn, nach elektrochemischer Ansicht, läfst sich durchaus keine Brennbarkeit denken, ohne dafs das Brennbare — E enthielte, welches mit dem + E des Sauerstoffs oder der Chlorin *Wärme* und, nach den Umständen, auch Licht bildet. Da die Metalle sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Brennfähigkeit von einander unterscheiden, und die übrigen chemischen Unterschiede vielleicht nur *Folgen* dieser sind; da ferner die verschiedene Brennfähigkeit von dem verschiedenen Verhältnifs des gebundenen — E abhängt, so könnte man auch sagen, dafs letzteres allein den *Unterschied* der Metalle bestimmt. Auf jeden Fall halte ich es für gewifs, *dafs alle Metalle — E chemisch gebunden enthalten*, denn wenn die Pole der Batterie in einer Metallauflösung getaucht sind, so findet ohne Zweifel das + E des positiven Pols Gelegenheit, sich mit dem *Sauerstoff* des Wassers chemisch zu vereinigen; es möge nun derselbe gasförmig entbunden oder auch zur Bildung eines Hyperoxids oder einer Säure verwandt werden. Das — E des negativen Pols, welches den Wasserstoff (+) anzieht, kann sich dagegen mit diesem *nicht* verbinden, weil derselbe in eben dem Augenblicke, da er in der *molekular-elektrischen* Reihe (+ — + — + — + —) seinen Sauerstoff (—) abtritt, ihn *sogleich* von dem in der Auflösung befindlichen Metalloxid *wieder erhält*, und mit dem Wasser oder mit der Flüssigkeit kann es sich auch nicht chemisch verbinden, weil dieselbe *schon existirt*, folglich schon alles besitzt, was zu ihrer *Existenz erforderlich* ist *). Würde nun also das — E keine neue *chemische Verbindung* eingehen, so müfste der *ganze Apparat*, vorausgesetzt er sey *isolirt*, *negativ elektrisch* werden. Da dies aber *nicht* erfolgt, und die elektrischen Spannungen beyder Pole sich vielmehr zu o ausgleichen, so mufs sich das — E mit dem eben erst entstehenden (reducirten) Metall *chemisch vereinigen*. So kann demnach die *negative Elektricität* das schon längst vergessene *Phlogiston* des berühmten Stahl *aufs Neue repräsentiren*, und es jauchzend in's Leben wieder hervorrufen aus der antiphlogistischen Todtengruft, die Lavoisier ihm grub.

* * *

Zusätze.

Zu §. 30. Um den daselbst beschriebenen Hauptversuch anzustellen, ist es am besten, sich einer anthrazothionsauren Eisentinktur zu bedienen, *die mittelst Eisenfeil entfärbt* wor-

*) Es wird nämlich von der Flüssigkeit nicht mehr erzeugt, als schon vorhanden ist, indem das Hydrogen am — Pol gerade so viel Sauerstoff vom aufgelösten Metalloxid wieder erhält, als es in der molekularelektrischen Reihe abgegeben hat, welche Sauerstoffabgabe am + Pol kenntlich wird. Der Sauerstoff des gelösten Metalloxids kann auch nicht so viel + E enthalten, als zur Sättigung des — E des negativen Pols erforderlich ist, denn ohne allen Zweifel mufste der Sauerstoff damals, als er sich mit dem Metall zu Oxid verband, sein + E wenigstens zum gröfsten Theil verloren haben.

den ist; denn ich habe kürzlich beobachtet, dafs diejenige Tinktur, welche durch's Licht, *mittelst eines Hohlspiegels*, entfärbt worden war, sich an einem ganz finsteren Ort in einer nur ganz leicht verstopften Flasche *von selbst*, nach zwey Tagen, *röthlich* gefärbt hatte. Die angenommene Farbennüance war jedoch sehr *schwach*, und kein eigentliches Roth, sondern ein röthlich Gelb. Diese Tinktur nahm auch nach drey Stunden im warmen Mittagssonnenschein in der leicht verstopften Flasche die röthlich gelbe Nüance noch schneller an*), obgleich ich den oberen Theil des sie enthaltenden Glases mit dichtem Papier umwickelt hatte, so dafs das Licht nicht *unmittelbar* aus der Luft in die Flüssigkeit hineindringen konnte. Als ich aber das Papier wegnahm, wurde die Röthung *schon nach einer Stunde weit merklicher*. Man ersieht hieraus, dafs die durch's Licht entfärbte Tinktur *empfindlicher* gegen den Sauerstoff der Atmosphäre ist, als die mittelst Eisenfeil entfärbte, und dafs schon ein Wärmegrad von 30° R. die angehende Röthung der ersteren bey freyem Zutritt der Atmosphäre zu bestimmen vermag, welches mit der letzteren wenigstens in derselben Zeit *nicht* statt findet. Von einer solchen durch Eisenfeil entfärbten Tinktur habe ich seit drey Monaten eine kleine Menge in einem Gläschen aufbewahrt, das viel Luft enthält. Diese wasserhelle Flüssigkeit wird in Zeit von einer Stunde ganz roth, wenn ich sie dem Mittagssonnenschein aussetze, so dafs das Licht unmittelbar aus der Luft in die Flüssigkeit tritt. Sie wird dagegen nicht merklich verändert, wenn ich den oberen Theil des Gläschens bis unter dem Niveau der Tinktur mit dichtem Papier bekleide, so dafs die Strahlen *nur* von der Seite aus Glas unmittelbar in die Flüssigkeit hineindringen können. Das Merkwürdigste aber (welches ich erst später beobachtet habe) ist, dafs die im Licht roth gewordene Flüssigkeit nach einigen Tagen im Finstern von selbst wieder wasserhell wird. Dieses Färben und Entfärben habe ich mit der erwähnten Tinktur schon wenigstens fünfmal wiederholt. Wahrscheinlich reagiren die Elemente der Flüssigkeit auf einander, und können dadurch das Entfärben der rothen Flüssigkeit auch im Finstern von selbst hervorbringen. Auch habe ich eine sehr dunkelrothe Tinktur nach acht Monaten merklich *heller* gefunden, obgleich sie in einer verstopften Flasche an einem ganz finstern Ort aufbewahrt worden war. Die Neigung der erwähnten durchs Licht mittelst eines Hohlspiegels entfärbten Tinktur, sich nach einiger Zeit auch im Finstern röthlich zu färben, mufs wahrscheinlich der vorangegangenen starken Erhitzung zugeschrieben werden; denn ich habe (zu Ende des §. 28) gezeigt, dafs die bis 58° R. erhitzte wasserhelle Tinktur, auch wenn man dunkle Hitze anwendet, nach einigen Stunden von selbst im Finstern, bey freyem Zutritt der Luft, röthlich wird. Wahrscheinlich bildet sich in dieser Hitze, eben so wie mittelst Bestrahlung (m. s. §. 26), *Essigsäure* in der Flüssigkeit, und dieſs kann die Ursache seyn, dafs sie den Sauerstoff der Luft selbst im Dunkeln einzusaugen vermag, welches mit der reinen Tinktur nicht erfolgt. We-

*) Diese Beobachtungen wurden an einem Tage von 10 Uhr Vormittags bis 2 Uhr Nachmittags und von 2 Uhr bis 3 Uhr angestellt. Das Thermometer zeigte, in die Sonne gestellt, 30° bis 33° R. an.

nigstens habe ich das Röthlichwerden im Finstern auch dann eintreten sehen, wenn ich zu der reinen Tinktur einen Tropfen Essigsäure absichtlich hinzuthat.

Zu §. 31 *und* 32. Während der unzähligen Versuche, die ich über die Färbung der wasserhellen anthrazothionsauren Eisentinktur im Mittagssonnenschein angestellt habe (von welchen ich aber nur die zur Sache gehörigen hier beybehalten habe), boten sich mir auch einige scheinbare Anomalien dar, deren eine ich wenigstens erzählen will, weil sie mir am meisten zu schaffen machte. An einem heiteren Oktobertage, an welchem das Thermometer während der Mittagszeit im Sonnenschein zwischen 20° und 22° R. variirte, füllte ich eine sieben Zoll hohe Glasröhre mit einer *koncentrirten wasserhellen* anthrazothionsauren Eisentinktur, steckte einen unvollkommen schliefsenden Stöpsel ganz leicht in die Mündung der Röhre und umwickelte den obern Theil, bis drey Zoll tief *unter dem Niveau* der Flüssigkeit, mit einem dichten mehrfach zusammengelegten Papier. Hierauf stellte ich die so zubereitete Röhre in den Mittagssonnenschein, um 10 Uhr Vormittags. Zu meiner gröfsten Bestürzung sahe ich die Flüssigkeit allmälig rosenroth und immer dunkler roth werden, so dafs sie um 3 Uhr Nachmittags eine recht schöne rothe Farbe angenommen hatte. Das Licht konnte hier nicht unmittelbar aus der Luft in die Flüssigkeit hineindringen, und *doch wurde sie geröthet*. Ich schob nun die Papierbekleidung weg, und meine Bestürzung wuchs, als ich den obern Theil völlig *wasserhell* fand. Diefs war mir jedoch ein Anzeichen, dafs der Sauerstoff der Luft *nicht von oben* hinzugetreten war. Bey genauerer Beobachtung fand ich endlich, dafs die Röhre, die ich unten mit Kork und Wachs verschlossen hatte, nicht sorgfältig genug gegen den atmosphärischen Zutritt gesichert war, und dafs sehr kleine, kaum bemerkbare *Luftbläschen*, von Zeit zu Zeit vom unteren Theil der Röhre durch die ganze flüssige Säule *hinaufdrungen*. Diese waren die *wahre Ursache der Färbung*, welche ganz genau der eben entwickelten Theorie entsprechend, *nur da* statt gefunden hatte, *wo Sauerstoffgas, Tinktur und Licht in gemeinschaftliche Berührung gerathen waren*. Von dieser Wahrheit überzeugte ich mich vollends dadurch, dafs ich eine andere, unten *hermetisch* geschlossene, aber nur zwey Zoll hohe Glasröhre mit einem zurückbehaltenen Antheil derselben wasserhellen Tinktur anfüllte, und sie übrigens, ganz auf dieselbe Art *bekleidet*, dem Mittagssonnenschein ausstellte. Die wasserhelle Tinktur war durch Entfärbung einer ziemlich dunkelrothen mittelst Eisenfeil erhalten worden, und im letzteren Versuch gebrauchte ich noch die Vorsicht, sie *siedendheifs* in die unten hermetisch geschlossene Röhre hineinzugiefsen, um die etwa an den innern Wänden adhärirende Luft zu verjagen. Diese am oberen Theil *bekleidete* Röhre zeigte mehrere Tage lang *nicht die geringste Spur von Roth*, ungeachtet ich sie täglich von 10 Uhr Vormittags bis 3 Uhr Nachmittags der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgestellt hatte. Als ich aber die Papierbekleidung hinabschob *), wurde die Flüssigkeit in Zeit von drey bis vier Stunden am oberen

*) So nämlich, dafs sie *unter dem Niveau* der Flüssigkeit zu stehen kam, damit das Licht aus der Luft, die in der Glasröhre enthalten war, unmittelbar in dieselbe hineindringen konnte.

Theil röthlich, und ein paar Stunden später war sie vorherrschend röth. Ich schob nun wieder das Papierfutteral hinauf, und einige Stunden Sonnenschein reichten hin, die geröthete Flüssigkeit wieder völlig auszubleichen; bis auf den beständig bleibenden Theil, der roth blieb, sich aber auch nach und nach ausbleichen liefs, wenn ich das Papierfutteral immer höher hinaufschob, so dafs es nur ungefähr eine Linie unter, und der Rest über dem Niveau der Flüssigkeit zu stehen kam. Jene scheinbare Anomalie, scharf geprüft, dient also nur zur vollkommensten Bestätigung des in §. 51 und 52 Obigen. Sie zeigt aber auch zugleich, dafs selbst *Mimilla* von Sauerstoff hinreichend sind, eine deutliche Rothung der wasserhellen Tinktur zu veranlassen. Ueberhaupt ist die färbende Kraft des anthrazothionsauren Eisenoxids ausserordentlich stark. Die Sauerstoffexpiration im Sonnenlicht vegetirender Pflanzen verdient künftig aus einem neuen Gesichtspunkte untersucht zu werden. Sollte nämlich nicht der *Wind*, oder die Sonnenstrahlen zu verschiedenen Tageszeiten nur denjenigen Pflanzentheilen machen, welche fähig sind, Sauerstoff zu expiriren, einen Einfluss haben?

Eine gegebene Menge Wasser ist nach De Marty's Beobachtung (Gilbert's Annalen XXVIII. 418) immer fort fähig das ihm dargereichte Sauerstoffgas mehr und mehr zu absorbiren. Es mufs, aber, sagt De Marty (a. a. O.), das Wasser *gegen den Zutritt der Sonnenstrahlen geschützt*, also an einem dunkeln Ort aufbewahrt werden. Demnach scheint es, dafs die Sonnenstrahlen das vom Wasser absorbirte Sauerstoffgas wieder aus demselben hinausjagen. Ich vermuthe indefs, dafs dies nur dann der Fall ist, wenn die Sonnenstrahlen (wie es wohl in den meisten Versuchen dieser Art geschehen seyn mag) in gröfster Menge aus den Seitenwänden des *Glases*, darin sich das Wasser befindet, in letzteres *unmittelbar* hineindringen. Sollte nicht aber (eben so wie dies der Fall mit der anthrazothionsauren Eisentinktur ist, gerade das Entgegengesetzte, nämlich *Sauerstoffabsorption durchs Wasser im Licht* statt finden, wenn die Sonnenstrahlen, z. B. um die Mittagszeit in gröfster Menge *aus der Atmosphäre unmittelbar* in die obere Horizontalfläche des Wassers hineindringen?

Sollte nicht ferner beym schiefen Einfall der Sonnenstrahlen auf die *Meeresfläche* (nämlich wenn die Sonne Morgens oder Abends am Horizonte dieser Meeresgegend steht) Sauerstoff aus dem Meerwasser *entbindet* werden, und sollte nicht das Meer wiederum in den Mittags- und Nachtstunden dies Sauerstoffgas absorbiren? — Es scheint mir ziemlich wahrscheinlich, dafs dieses *Athemgeschäft unsrer Welt* sich in dem *täglichen periodischen Steigen und Fallen des Quecksilbers im Barometer* offenbare. Vielleicht liefse sich auch hieraus die *Ebbe* und *Fluth* (wenigstens die durch die Sonne bewirkte) *des Weltmeers* genügender als aus der Anziehungskraft des Mondes ableiten; denn wenn in *den* Flächen des Oceans, woselbst die Sonnenstrahlen *mehr senkrecht* fallen, eben so wie in *denen*, wo sie gar nicht hingelangen (d. h. die Nacht haben) eine Luftabsorption aus der Atmosphäre wirklich stattfindet, so mufs letztere in diesen Gegenden *vermindert* werden, und kann sich nicht sogleich (sondern nur allmählig) mit den *stärker drückenden* Luftsäulen ins Gleichge-

wicht setzen, woselbst eine gerade entgegengesetzte Wirkung, (nämlich *Luftentbindung aus dem Theil des Meerwassers*, welcher die Sonnenstrahlen unter sehr *kleinen Winkeln* empfängt, erfolgt. Dabey muss sich das Wasser des Oceans in den ersteren *erheben*, d. h. *Fluth bilden*, und in den letzteren *sinken*, d. h. *Ebbe bilden*. Hierin mag auch wohl der Grund des von Humboldt so genannten *Courant de rotation* liegen, der im Ocean unter der heissen Zone von Osten nach Westen, der *Sonne folgt* (m. s. Essai polit. sur le roy. de la nouv. Espagne Vol. I. p. 244). Vielleicht würden sich auf diese Weise auch die Passatwinde und andere meteorologische Erscheinungen besser, als auf die bisher übliche Art erklären lassen. Vor allem aber ist es nothwendig, sich vorher zu überzeugen, ob auch das *Wasser* sich *analog* wie die anthrazothionsaure Eisentinktur in Betreff des Lichts verhält.

Zu §. 59. In Betreff der Zersetzung der Salpetersäure im Sonnenlicht, habe ich Folgendes wahrgenommen: Ein kleines cylindrisches Gläschen wurde mit koncentrirter, farbenloser Salpetersäure *ganz angefüllt*, und in derselben Säure in einem Kelchglase umgestürzt. Damit die Säure im Kelchglase nicht zu schnell verdampfe, hatte ich einen zusammengedrückten Ballen Papier gleichsam als Stöpsel zwischen den cylindrischen Gläschen und dem Kelchglase hineingedrückt, doch so, dass er die Säure nicht berührte. Nun stellte ich den Apparat (zu Ende des Septembers d. J.) in den freyen Sonnenschein, und wiederholte dies täglich von 9 Uhr Vormittags bis 4 Uhr Nachmittags. In der *Flüssigkeit selbst* konnte ich, während der ganzen Dauer des Versuchs, keine aufsteigenden Gasblasen bemerken, wiewohl sich schon zu Ende des ersten Tages einige höchst kleine Luftbläschen im umgestürzten Glase oben angesammelt hatten (m. vergl. dagegen, was der Turiner Chemiker, Herr Bonvoisin, in seinen Elementi di Chimica, Part. I. p. 259 sagt. Nach ihm und Andern soll sich nämlich die ganze Flüssigkeit mit Luftbläschen anfüllen. Wahrscheinlich findet dies nur bey Anwendung einer *äusserst koncentrirten* Säure statt). Diese Bläschen mussten offenbar von der *äussersten Oberfläche* der Säure ihren Ursprung genommen haben, weil sie sonst in der Flüssigkeit bemerkbar gewesen wären. Nach drey Tagen sammelten sich die Bläschen und bildeten nur eine Linie hoch Gas in dem cylindrischen Glase. Nunmehr nahm aber das Gasvolumen täglich wenigstens um zwey Linien zu, welches beweist, dass *die Sauerstoffausscheidung weit schneller erfolgt, wenn die Säure in Dampfgestalt vom Licht getroffen wird*. Auch vermochte ich die Zersetzung dadurch aufzuhalten, dass ich dem umgestürzten Gläschen eine dichte Papiermütze aufsetzte, die bis *unter das Niveau* der Säure reichte, und sie $1\frac{1}{2}$ Tage lang sitzen liefs, hierauf aber wieder wegnahm; nach 2 Wochen hatte sich 2 Zoll hoch Gas gesammelt, darin sich ein glimmender Span mehrmals mit Lebhaftigkeit entflammte.

Brugnatelli behauptet im 2ten Bande von Gehlen's Journal für Chemie und Physik p. 556, aus der Kohle durch Behandlung mittelst schwacher Salpetersäure im Sonnenlicht *reines* oxidirtes Stickgas oder vielmehr nitröses Gas (salpeterhalbsaures Gas) erhalten zu haben. Ich sage *oder vielmehr*, weil er wahrscheinlich letzteres gemeint hat; denn es ist

ein Fehler des Uebersetzers der italienischen Handschrift des Verfassers, dafs derselbe den Namen, den Brugnatelli dem Gas giebt, nämlich *ossido di septono gasoso* (a. a. O. p. 555), durch »*oxidirtes Stickgas*« übersetzt zu haben glaubt. Das oxidirte Stickgas, welches man durch behutsames Erhitzen des salpetersauren Ammoniums u. s. w. . . . erhält, heifst nach Brugnatelli's Nomenklatur: »*Termossido gasoto di septono*;« m. s. dessen Farmacopea ad uso degli spezieli etc. . . . Venezia 1803. p. 180. Als Kennzeichen dieses Gases giebt daselbst Brugnatelli an: »non diminuis mescolato al *gaz ossido di septono* o al gaz termossigeno etc.,« woraus man offenbar erkennt, dafs er unter gaz ossido di septono, oder auch ossido di septono gasoso (welche er als Synonima betrachtet), das *nitröse Gas* gemeint hat. Es ist aber eigenen wiederholten Beobachtungen zufolge dasjenige Gas, welches man erhält, wenn man Wasserstoffkohle (nämlich solche, die recht stark glühend unmittelbar in reinem Wasser abgelöscht worden ist) mittelst schwacher Salpetersäure im *natürlichen* Sonnenlicht behandelt, *ein Gemenge aus Stickstoffgas und einem Gas, welches vom Wasser absorbirt wird*, und das entweder *oxidirtes Stickgas oder Kohlensäure* seyn mufste. Nachdem letzteres, welches ungefähr nur $\frac{1}{7}$ des ganzen Galvolumens betrug, mittelst Wasser absorbirt worden war, brachte ich in den Rest Phosphor hinein, und liefs ihn in gelinder Wärme darin schmelzen. Er leuchtete gar nicht und zeigte auch keine weifsen Dämpfe. Ich nahm ihn heraus und liefs eine gleiche Quantität atmosphärischer Luft in das Gas im Finstern hinaufsteigen, da alsdann sogleich ein Schimmer entstand, der aber bald vorüberging. Durch diesen Zusatz von atmosphärischer Luft entstand keine merkliche und plötzliche Verminderung. Auch in einem zurückbehaltenen Antheil desselben Gases, welcher nicht mit Phosphor in Berührung gewesen war, entstand durch Beyfügung von atmosphärischer Luft gar keine Verminderung, und es zeigte sich keine Spur von gelbrothen Dämpfen. Ein glimmender und eben so ein flammender Holzspan verlöschten sogleich, als ich sie in dies Gas hineinbrachte. Wenn ich die Gasentbindung mittelst eines Hohlspiegels beschleunigte, so dafs das Glas, worin die Flüssigkeit mit den Kohlenstücken sich befand, *heifs* wurde, alsdann war das erhaltene Gas hauptsächlich *nitröses Gas*, welches aber wahrscheinlich ein wenig Kohlensäure enthielt, weil ein kleiner Antheil vom Wasser schnell absorbirt wurde. Der Rest, der ohne Zweifel auch noch Stickstoffgas enthielt, gab, mit atmosphärischer Luft gemengt, starke gelbrothe Dämpfe, und es enstand über Wasser sogleich eine Verminderung. Das Stickstoffgas rührt in allen diesen Versuchen aus der Kohle selbst her, indem sie es während des Glühens aus der Luft zurückbehalten hat. Die Säure befördert die Austreibung, indem sie sich selbst in die Poren der Kohle, besonders durch Vermittelung von Wärme, insinuirt. Ich erhielt auch Stickstoffgas, indem ich gleich bereitete Kohlen mit *Salzsäure* dem Licht aussetzte, und, wenn man die ganz frisch noch glühend in Wasser abgelöschte Kohle unter frischem Wasser mit dem koncentrirten Licht des Hohlspiegels behandelt, so entwickelt sich auch eine bedeutende Menge Gas, das ein Gemenge aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas ist, welches letztere von der Luft herrührt, die dem Wasser stets mechanisch beygemengt ist. In diesem

Gemenge habe ich den Phosphor mittelst des Hohlspiegels entzünden können. Ein ähnliches Gasgemenge erhielt ich, als ich die in Wasser abgelöschte Kohle unter *Alkohol* brachte, und dann das koncentrirte Sonnenlicht darauf fallen liefs *). In einem einzigen Falle habe ich bis jetzt wirklich oxidirtes Stickstoffgas mittelst der Kohle erhalten, nämlich wenn ich die glühend in Wasser abgelöschte Kohle mit einer Lösung des neutralen Silbersalpeters in Wasser in Berührung brachte. Das Silber wurde auf der Kohle reducirt. Die Wirkung dauert aber nur so lange, bis der in der Kohle enthaltene Wasserstoff oxidirt worden ist. Die Kohle selbst also leidet dabey keine Veränderung, und man kann sie nachher noch so lange in der Silberlösung liegen lassen, ohne dafs sich ferner noch Silber ausscheidet. Zuweilen sahe ich nach einigen Tagen einige höchst feine, kaum sichtbare Silberdendriten, die aber an Gröfse nicht nur zunahmen, sondern auch öfters später wieder unsichtbar wurden Die Menge des entwickelten Gases war gering, und betrug kaum $\frac{1}{8}$ des Volumens der angewandten Kohle. Ein glimmender Holzspan glimmte weit lebhafter in diesem Gas. Die von Brugnatelli so genannte thermoxidirte Kohle ist meines Erachtens nichts Anderes, als eine ihres Wasserstoffs beraubte sauerstoff- oder säurehaltige Kohle, die das Silber aus der Silbersalpeterlösung nicht niederschlägt. — Meinen Beobachtungen nach, kann man das oxydirte Stickgas *rein* erhalten, wenn man *sehr schwache* Salpetersäure in der *gewöhnlichen Temperatur*, *so langsam als möglich*, auf Zink einwirken läfst. Ein glimmender Holzspan entflammt sich darin sogleich und ohne Geräusch, wenn er hineingebracht wird, und das Wasses ist mittelst Schütteln im Stande, es bis auf einen sehr geringen Rückstand (der auch von der Luft des Wassers selbst herrühren kann) zu absorbiren.

Die in Wasser abgelöschte Holzkohle ist als ein sehr zusammengesetzter Körper zu betrachten. So lange sie noch voll Wasser ist, enthält sie aufser diesem und der eigentlichen *schwarzen Kohle* (Kohlenoxid?), wenigstens noch Wasserstoff, Stickstoff, öfters Sauerstoff (beyde letztere aus der atmosphärischen Luft herrührend), und mehrentheils auch noch Kohlensäure (vom Verbrennen der Kohle selbst herrührend). Gewöhnlich enthält sie auch noch Kali- und Erdenmetalle oder deren Oxide, ferner noch Eisen und Mangan, jedoch in geringer Menge.

Zu §. 41. Heute, am 12ten Oktober, da ich dieses schreibe, an welchem Tage das Thermometer um 1 Uhr Mittags im freyen Sonnenschein nicht einmal bis auf 20° R. stieg, fand ich, dafs selbst diejenige wasserhelle anthrazotkionsaure Eisentinktur im Sonnenlicht in Zeit von ein bis zwey Stunden stark geröthet wurde, die sich in einer *sieben Zoll*

*) Dies scheint zu beweisen, dafs auch der Alkohol Luft enthält, und dafs selbst das koncentrirte Sonnenlicht die Kohle nicht dermafsen zu erhitzen vermag, wenn sie sich nämlich unter einer Flüssigkeit befindet, dafs der Alkohol zersetzt werden könnte, welches gegen Rumford's Ansicht streitet m. s. §. 3.

hohen damit angefüllten Glasröhre befand. Diese Tinktur war aber durch Entfärbung einer *sehr koncentrirten* erhalten worden, denn eine weniger koncentrirte hatte sich, eine so *hohe* und wenig Umfang habende Säule bildend, nicht so leicht färben können. Als ich die Röhre verstopfte, wurde die gefärbte Flüssigkeit den folgenden Tag wieder im Sonnenschein vollkommen wasserhell. Ich öffnete sie nun wieder uud wickelte ein dichtes Papier aufserhalb um die Stelle der Röhre, wo sich das Niveau der Flüssigkeit innerhalb befand. So umkleidet konnte die Röhre den ganzen Tag in der Sonne stehen ohne sich zu färben. Wurde sie, nachdem sie gefärbt war, mit Papier stellenweise umwickelt, so blieben die *umwickelten Stellen roth*, während die *unbekleideten wasserhell wurden.*

Zu §. 46. Die Ansicht, die ich daselbst in Betreff des *immerwährenden Galvanismus* zwischen den *Elementaratomen* des Wassers aufstellte, läfst sich auch auf die *Gasarten* ausdehnen und scheint durch die Beobachtung Daltons, dafs sich selbst diejenigen Gase *gleichmäfsig mit einander mengen* (durchdringen, nämlich scheinbar), die rücksichtlich ihres *specifischen Gewichts* sehr von einander *abweichen*, bestätigt zu werden. Auch die bekannten *elektrischen* Erscheinungen, die sich durch *Anziehungen* und gleich darauf durch *Abstofsungen* des vorher Angezogenen äufsern, entsprechen dieser Ansicht, die eigentlich nur *Konsequenz* der *elektrochemischen* ist, aufs Vollkommenste. Irre ich nicht, so läfst sich dadurch die *atomistische* Vorstellung vom Zustande flüssiger und gasförmiger Körper mit der dynamischen wenigstens einigermafsen ausgleichen, und selbst die uralte Hypothese griechischer Philosophie von *seelenartigen* oder *lebendigen Kräften* der Materie, die sie Ποιότητας nannten (von welchen *Cicero* sagt: »Qualitates igitur appellavi, quas Ποιότητας Graeci vocant, quod ipsum apud Graecos non est vulgi verbum sed Philosophorum.« Acad. Quaest. I. 7.), erscheint nicht mehr so ungereimt. Die Benennung: *lebendiges Silber*, die fast in allen Sprachen gebräuchlich ist, um das flüssige Quecksilber zu bezeichnen, ist in der That *glücklicher* gewählt, als man auch nur ahnen konnte, und es ist zu bewundern, wie der Geist der Nationen oft *glücklich* bey der ersten Aeufserung *trifft*, was der forschende Genius erst nach Jahrtausenden in den *Tiefen* der *Wissenschaft* zu finden vermag! —

* * *

Anhang.

Einige Substanzen, von welchen man bisher glaubte, dafs sie im Sonnenlicht keine Veränderung erleiden, haben in meinen Versuchen dennoch eine solche erlitten, wenn ich sie entweder eine sehr lange Zeit hindurch (etwa ein halbes oder ganzes Jahr) dem natürlichen Sonnenlicht ausstellte, oder dasselbe, mittelst eines Hohlspiegels, koncentrirt auf sie wirken liefs. So fand ich, dafs die Lösung des *rothen schwefelsauren Eisenoxids in Alkohol* vom April bis in die Mitte des Oktobers dergestalt verändert wurde, dafs sie zuletzt nur noch eine matte *hellgelbe* Farbe hatte. Sie befand sich während der Zeit, da das

Sonnenlicht auf sie wirkte, in einer wohl *verstopften* Flasche, und als ich diese im Oktober öffnete, spürte ich deutlich einen höchst angenehmen *Aethergeruch*. Auf dem Boden der Flasche an der dem Licht zugewandten Seite hatte sich eine saubere Gruppe *hellgrüner Krystalle* des schwefelsauren Eisen*oxiduls* gebildet. Es waren vierseitige sehr glatte Prismen von folgender Gestalt ⌂ Die längsten hatten ungefähr 5 Linien *Länge*, aber nur $2\frac{1}{4}$ Linien *Breite*, und vollends nur $\frac{1}{3}$ Linie *Höhe* oder *Dicke*. Ein während der ganzen Zeit im *Finstern* aufbewahrter Rest derselben schwefelsauren Eisenoxidtinktur war ganz unverändert schön *roth* geblieben; es hatten sich keine Krystalle darin gebildet und die Flüssigkeit hatte nur noch immer den Geruch nach *Alkohol*, nicht aber den des Aethers. Eine Lösung des Kupferoxidhydrats in Liquor ammonii, in einer verstopften und umgekehrten Flasche dem Lichte auf dieselbe Weise vom April bis im Oktober ausgesetzt, wurde allmälig heller, und sie wäre wohl ausgebleicht worden, wenn die Flasche nicht in der letzten Zeit *Luft* erhalten hätte. Es bildete sich nämlich nach und nach in der Flüssigkeit ein *Gas*, welches sich in der umgekehrten Flasche oben ansammelte und die blaue Lösung allmälig mit Gewalt längs der Mündung unten hinauspreſste. Dadurch mufste aber der Sauerstoff der Atmosphäre einigen Zutritt erhalten, welcher die vollkommene Ausbleichung verhindern mufste. Das während dieser Zeit entwickelte Gas, das fast die Hälfte der Flasche einnahm und ohne Zweifel von Zersetzung des Ammoniaks herrührte, fand ich, bey damit angestellter Prüfung, als reines *Stickstoffgas*.

Eine Lösung des *anthrazothionsauren Kobalts in Alkohol*, die eine schöne *azurblaue* Farbe hat und als sympathetische Tinte angewandt werden kann (m. s. w. unt.), blieb während der ganzen Zeit, vom April bis zum Oktober, *vollkommen unverändert*. Diese durch *Feuchtigkeit* (Wasser) so äufserst leicht *veränderbare* Farbe leidet also im *Licht nicht die geringste Veränderung*.

Eine schwach jodinhaltige Lösung von *Jodin in Alkohol*, die eine durchscheinende hellbraune Farbe hatte, wurde innerhalb drittehalb Monaten vom Sonnenlicht wenig oder gar nicht verändert.

Eine Lösung von Lackmus in Wasser, die sich in einer nur leicht verstopften Flasche befand, wurde nach einigen Wochen wasserhell, jedoch mit Beybehaltung einer röthlichen Nüance. Nach drey Monaten öffnete ich die Flasche und fand, dafs sie ihre wasserhelle Farbe durchaus nicht mehr veränderte, welches doch sehr bald mit derjenigen Tinktur erfolgte, die in einer *fest verstopften* Flasche vom Sonnenlicht ausgebleicht worden war. Diese letztere wurde nämlich durch Zutritt des Sauerstoffs der Luft *blau*. Wahrscheinlich findet auch hier, wie bey der rothen Eisentinktur, *eine durch das Licht vermittelte Transgression des Sauerstoffs vom Gas auf den elektropositiven Bestandtheil und von diesem auf die übrigen Bestandtheile statt*.

II.

Merkwürdige Zersetzung des Wassers durch Wasser im Kreise der voltaischen Säule,
von Theodor v. Grotthuſs,

§. 1.

Vor einiger Zeit versuchte ich, Hydriodinsäure mittels der voltaischen Säule zu bereiten, und stellte zu dem Ende eine unten hermetisch geschlossene Glasröhre in ein mit Wasser gefülltes Kelchglas, so dafs das geschlossene Ende der Röhre ins Wasser zu stehen kam. Die Röhre war mit einer ziemlich gesättigten dunkelbraunen Lösung von Jodin in wasserhaltigen Alkohol angefüllt und mit einem Platinadrath versehen, der tief in die Jodinlösung hinabreichte und durch sein entgegengesetztes Ende mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung stand. Das Wasser im Kelchglase hatte ich durch Hinzufügung von ein paar Tropfen Salpetersäure leitender gemacht und es gleichfalls, mittelst eines Platinadraths, mit dem positiven Pol der Batterie in Verbindung gebracht. Durch diese Vorrichtung konnte noch keine Wirkung statt finden, weil zwischen beyden Flüssigkeiten, nämlich zwischen der in der Röhre und dem Wasser im Kelchglase, die *Kommunikation mittelst eines leitenden Körpers* fehlte. Ich war eben im Begriff, diese Kommunikation durch ein paar Amianthfäden, die ich in Jodinalkohol getaucht hatte, herzustellen, als ich zu meiner nicht geringen Verwunderung bemerkte, dafs sich *schon Spuren* von Gas an beyden Dräthchen wahrnehmen liefsen. Der Apparat mochte ein paar Stunden gestanden haben, als ich dies wahrnahm, und um diese höchst interessante Erscheinung ja nicht unbeachtet entschwinden zu lassen, unterliefs ich die beabsichtigte Kommunikation, um zu sehen, was geschehen würde, wenn sie *scheinbar* unterbliebe; denn dafs sie irgend wo statt haben mufste, war wohl mehr als blofs wahrscheinlich. Den Apparat habe ich in Fig. II. abgebildet.

§. 2.

Nach ungefähr sechzehn Stunden war die Jodinlösung allmälig vollkommen wasserhell in der Röhre geworden; es hatte sich darin Anfangs höchst wenig, nachher immer mehr Wasserstoffgas entbunden. Diese wasserhelle Flüssigkeit hatte einen sauren eigenen Geruch; mit kohlensaurem Kali gab sie ein starkes Aufbrausen, und nach der Verdampfung in einem Uhrglase blieb hydriodinsaures Kali zurück. Mit der Luft in Berührung gelassen, wurde sie allmälig wieder *braun* und immer *dunkler*. So lange sie wasserhell war, verhielt sie sich als *ganz reine in Weingeist aufgelöste Hydriodinsäure*, welches also ein Mittel ist, diese Säure im *reinen* Zustande zu erhalten. Am + Pol hatte sich während der Wirkung Sauerstoffgas entbunden und an den äufsern Wänden der Röhre selbst, bey *c*, konnte ich auch Gasbläschen bemerken, welches mich darauf leitete, an dieser Stelle die mir noch immer räthselhafte Kommunikation zu suchen. Bey genauer Beobachtung fand ich auch, dafs etwas weniges von der anfänglich braunen Flüssigkeit aus der Röhre

hinaus und in das Wasser des Kelchglases hineingetreten war, woselbst es unten eine sehr kleine braune flüssige Schichte bildete.

Als ich nun endlich die Röhre selbst untersuchte, fand ich bey c einen höchst feinen *Rifs in der Glasmasse selbst*, der die wahre Ursache der Leitung und dadurch statt findenden chemischen Wirkung war. Dabey ist vorzüglich merkwürdig, dafs ich die Röhre früher schon sehr oft mit Flüssigkeiten gefüllt hatte, ohne jemals ein *Durchdringen* durch den Rifs im Glase bemerkt zu haben; auch jetzt konnte eine Flüssigkeit (z. B. die schon darin befindliche Jodinlösung) Stunden lang darin stehen, ohne durchzudringen, welches freylich auch, *mittelst des Galvanismus* der Säule, nur äufserst langsam erfolgte. Der Rifs mufste übrigens zufällig und schon lange vorher in der Röhre entstanden seyn. Doch ist es auch möglich, dafs er durch die galvanische Einwirkung selbst entstanden war.

§. 3.

Ich versuchte nun, die Stellung der Pole umzukehren, und brachte den + Pol in die Röhre, den — Pol aber in das Wasser des Kelchglases: die Wirkung fand aber lange nicht so gut statt. Selbst nach 15 bis 20 Stunden konnte ich alsdann nur eine Spur von Gas am — Pol und im Jodinalkohol gar keine Veränderung wahrnehmen. Wenn dagegen beyde Pole in eine Masse von Jodinalkohol getaucht wurden, die ein *Continuum* bildete, wie z. B. wenn sich die Jodinlösung in einer U-förmig gebogenen Röhre befand, so wurde die Flüssigkeit am + Pol immer dunkler, ohne dafs sich Gas entband. Es hat mir aber bis jetzt nicht gelingen wollen, das Produkt der Verbindung des Sauerstoffs mit Jodin, das auf diese Art entstehen mufs, abzuscheiden und seine Eigenschaften zu erkennen. Der Platindrath des + Pols erschien nach einiger Zeit mit einem *gelbgrauen Körper* umzogen, der aber in so geringer Menge vorhanden war, dafs ich ihn nicht untersuchen konnte.

Geschmolzenes trockenes Jodin scheint, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, den Galvanismus nicht sonderlich zu leiten. Ich fand jedoch, dafs es, wenn es sich zwischen zwey Wasserflächen (z. B. auf einer Glastafel) befindet, von welchen die eine mit dem + Pol, die andere hingegen mit dem — Pol in Verbindung steht, sehr bald vom Wasser *durchdrungen* wird, und dafs es sich alsdann wie ein Leiter verhält. Dabey zeigt es die merkwürdige Erscheinung, dafs es sich an *seinem* — Pol mit dem Wasserstoff zu brauner jodinhaltiger Hydriodinsäure und an *seinem* + Pol mit dem Sauerstoff verbindet, *ohne die Elemente des Wassers gasförmig entweichen zu lassen*. Hievon kann man sich am besten überzeugen, wenn man einen der Pole in das Jodin bringt, und mit dem andern eine auf einer Glastafel befindliche und mit dem Jodin in Verbindung stehende Wasserfläche berührt. Der *letztere allein giebt Gas*, der andere *nicht*, und wenn der — Pol mit dem Jodin in Verbindung steht, so bildet sich alsbald an diesem Pole *braune jodinhaltige flüssige Hydriodinsäure*.

§. 4.

Wenn ich die Röhre *b c* Fig. II. mit einer Lösung des salpetersauren Ammoniaks füllte und dagegen in das Kelchglas *a* die Jodinlösung brachte, so konnte ich, wenigstens in derselben Zeit, in welcher vorher die Wirkung statt fand, gar keine Veränderung wahrnehmen, die Pole mochten übrigens gleichviel welche Stellung haben. Dies kann vielleicht daher rühren, dafs die Jodinlösung besser durch den Rifs durchzudringen vermochte, als die salpetersaure Ammoniaklösung, und ich zweifle nicht, dafs auch hier die Wirkung eingetreten wäre, wenn ich nur lange genug hätte warten wollen. Dies schliefse ich aus folgenden Versuch, der übrigens auch am deutlichsten zeigt, was in der ganzen Sache vorgeht.

Ich füllte die Röhre *b c* mit einer Lösung reiner Silbersalpeterkrystalle in Wasser, und den Becher *a* gleichfalls damit. Nun verband ich den Platindrath der Röhre mit dem negativen Pol, und den Platindrath des Bechers (oder Kelchglases *a*) mit dem positiven Pol der Batterie, die aus 100 Paar sechs Zoll im Diameter haltender Platten bestand. Es dauerte drey volle Stunden, ehe sich die Leitung durch Gasbläschen und Silberreduktion kenntlich machte. Endlich sah ich von der *innern Glasfläche unmittelbar am Rifs Gasblasen* aufsteigen, welche ohne Zweifel *Sauerstoffgas* waren; denn Wasserstoff konnte es nicht seyn, weil sonst das Silber daselbst reducirt worden wäre. Gegenüber dieser Stelle an der *äufsern Glasfläche des Risses*, bey *c*; schlug sich *metallisches Silber von blendend weifser Farbe, blätterförmige Dendriten bildend*, die die ganze Glasfläche bekleideten, *nieder*. Hier, so wie auch an dem — Pol selbst, nämlich am Ende des Platinadraths innerhalb der Röhre (bey *d*), an welchem sich gleichfalls sehr reines *metallisches Silber blätterförmig absetzte*, entwickelte sich *keine Spur von Gas*, weil der Wasserstoff zur Reduktion des in der Auflösung befindlichen Oxids verwandt wurde. Am positiven Pol (nämlich am Platindrath gegenüber *a*) entwickelte sich *Anfangs* auch *kein Gas*, sondern es bildete sich daselbst *graphyt- oder jodinfarbiges hyperoxidirtes Silber*, welches auf dem Platindrath einen fest adhärirenden Ueberzug bildete, und erst *nachdem dieser Ueberzug entstanden war*, fing auch dieser Pol an, einige *Sauerstoffgasblasen* auszustofsen.

§. 5.

Diese Erscheinungen sind in der That höchst merkwürdig. Das Glas selbst ist kein Leiter, und schon die lange Zeit, die erforderlich ist, bis sich die Leitung einstellt, beweist, *dafs sich die Flüssigkeit erst in den Rifs selbst, zwischen den getrennten Glasflächen, insinuiren mufs, ehe die chemische Wirkung eintreten kann.* Ist dies aber erst geschehen, *so verhält sich diese höchst dünne, zwischen den Glasflächen eingeengte Wasserschichte, ganz wie ein fester Leiter oder wie ein edles Metall.* Es giebt nämlich Sauerstoff- und Wasserstoffgas, und *Wasser zersetzt auf diese Weise, durch Hülfe des Galvanismus, Wasser.* Ein solches Beyspiel ist meines Wissens bisher noch gar nicht vorgekommen, so viel auch über die Wasserzersetzung geschrieben worden ist. Diese interessante Thatsache

scheint mir die Theorie, die ich im 58sten Bande der Annales de Chimie (1806) gegeben habe uud die weit später von Davy und Berzelius (ohne mich als ihren Schöpfer zu nennen) verbreitet worden ist, aufs Beste zu bestätigen. Diese Theorie gründet sich auf den durch die galvanische Elektricität selbst *bedingten molekularelektrischen* Austausch der galvanisirten Reihe von Wasseratomen, die sich zwischen beyden Polen befinden. Der *Sauerstoff eines jeden Wasseratoms wird nämlich selbst negativ*, weil er vom + Pol angezogen wird; und *der Wasserstoff eines jeden Wasseratoms wird selbst positiv elektrisch*, weil er vom — Pol angezogen wird. Dies ist das *Charakteristische* meiner Theorie, wodurch sie sich, meines Erachtens, von allen früher bekannten sehr unterscheidet. *Jeder Wasseratom in dem Wasser, das sich frey nach allen Richtungen bewegen kann, wird ein fester Leiter, der sich analog, wie das vom Wasser durchdrungene Jodin, verhält* (§. 3). Es entsteht nämlich eine molekularpolarische Reihe $+-\underset{\smile}{+}-\underset{\smile}{+}-\underset{\smile}{+}-$ *und durch den elektrischen Zustand der Atome selbst* wird ein wechselseitiger *Austausch* der *Elementartheile* aller Atome bewirkt. Es ist daher vollkommen dieser Ansicht entsprechend, dafs, wenn z. B. zwey oder mehrere *der in der Mitte dieser Reihe befindlichen Wasseratome*, $-\underset{\smile}{+}-\underset{\smile}{+}$, in einen solchen Zustand versetzt werden, *in welchen sie sich nicht mehr frey bewegen und ihre Elementartheile mit den zunächst liegenden austauschen können, sie, je nachdem der zunächst die freyen Wasserflächen berührende Elementaratom + oder — hat, Sauerstoff oder Wasserstoff gasförmig entwickeln werden, indem die Wirkung, die vorher kontinuirlich statt fand, jetzt abgebrochen erscheint und dadurch erst sichtbar wird.* Dies ist gerade der Fall mit der höcht dünnen zwischen den Glasflächen der geplatteten Röhre *eingeengten* Wasserschichte.

§. 6.

Auch stimmt diese Thatsache über alle Mafsen glücklich mit der in §. 46 der vorhergehenden Abhandlung aufgestellten Hypothese überein, dafs in dem *flüssigen Wasser ein beständiger molekularpolarischer Austausch in sich selbst* statt finde, eine Hypothese, die übrigens mehrere bisher unbefriedigend erklärte Phänomene sehr befriedigend erklärt; denn es ergiebt sich daraus offenbar, dafs, wenn man die *stete molekularpolarische* Bewegung der Elemente des Wassers *verhindert*, wie in der eingeengten Wasserschichte, das Wasser alsdann aufhört, sich wie ein zersetzbarer Leiter der zweyten Klasse zu verhalten und die Eigenschaften eines *unzersetzbaren* Leiters der ersten Klasse annimmt. Mit der Vernichtung seiner inneren Molekularbewegung hört auch gleichsam seine Lebendigkeit auf, und anstatt selbst mittelst der Säule zersetzt zu werden, *dient* es nur zur Zersetzung seines noch lebendigen Selbst und wandelt es um in andere Formen des Lebens (Gas). Das todte, seiner molekularischen Selbstbewegung beraubte Wasser, das sich bey einer *Temperatur über* o° *R*, zwischen den Glasflächen der Röhre eingepreſst befindet, ist ein Aequivalent *des* in der Kälte zu Eis erstarrten, nur mit dem Unterschiede, dafs ersteres (wahrscheinlich weil es noch so viel Molekularbeweglichkeit besitzt, dafs sich die Elementartheile des-

selben polarisch ordnen können, ohne dafs ein Austausch statt findet) seine elektrische Leitkraft beybehalten hat, welche dem Eise mangelt. Würde das Eis diese Leitkraft besitzen, so würde es ohne Zweifel ebenfalls im Stande seyn, das flüssige Wasser zu zersetzen, wenn es nämlich als Pol der volsaischen Batterie darin getaucht werden würde. — Der Unterschied zwischen Leitern der ersten und Leitern der zweyten Klasse besteht also darin, *dafs letztere einer polarischen Disposition ihrer heterogenen Elementartheile und eines wechselseitigen Molekularaustausches derselben fähig sind*, wenigstens wenn sie sich zwischen zwey heterogenen Leitern der ersten Klasse befinden, die ersteren (nämlich in der ersten Klasse) dieses aber nicht vermögen. Es frägt sich jedoch, ob nicht auch die flüssigen Leiter der ersten Klasse, z. B. Quecksilber, einer solchen elementarpolarischen Disposition fähig wären, wenn sie als Zwischenleiter in Säulen angewandt werden würden, *die aus so wirksamen Massen bestänben*, dafs ein Element der Saule schon hinreichend wäre, den angewandten Zwischenleiter zu zersetzen, wie dies bey Anwendung des Wassers in den gewöhnlichen Säulen der Fall ist? —

§. 7.

Jetzt kehre ich nun wieder zu dem im §. 4. beschriebenen Versuch mit der Silbersolution zurück. Ritter hat schon längst die Bildung des hyperoxidirten Silbers am + Pol wahrgenommen (dess. Abhandl. III. p. 341); er giebt als Kennzeichen derselben an, in Salzsäure gebracht, Chlorin mit Heftigkeit auszustofsen. Ich habe noch eine andere Eigenschaft daran bemerkt, die sehr charakteristisch ist. Sobald es nämlich mit flüssigem kaustischem Ammonium in Berührung gebracht wird, entsteht sogleich ein so gewaltsames Aufschäumen, dafs sich die Flüssigkeit in einigen Sekunden mit einem weifsen *schaumigen Schwamm* bedeckt, der sie ganz undurchsichtig macht. Man ist geneigt, diese Undurchsichtigkeit einem vermeintlichen Präcipitat zuzuschreiben, aus so zarten Gasbläschen besteht dieser Schaum. Betrachtet man ihn aber mit der Loupe, so sieht man deutlich, dafs es *Gas* ist; und dafs sich hier und da einige Hyperoxidtheilchen raketenförmig in der Flüssigkeit hin und her bewegen und während dieser Bewegung Gas ausstofsen. Auch hört man ein Geräusch. Mit bewaffnetem Auge habe ich an dem hyperoxidirten am Platinadrath adhärirenden Silber dreyseitige Flächen deutlich erkannt, und die Krystalle scheinen mir Tetraëder zu seyn. Sie haben einen metallischen, oder vielmehr graphytartigen Glanz. Mit Phosphor in Papier gewickelt entstand Entflammung des letzteren, als ich mit dem Hammer darauf schlug. An die Flamme eines Lichts gebracht, dekrepitirt das Hyperoxid, und es bleibt metallisches Silber zurück. Das Gas, das sich in Berührung mit Ammonium entwickelt, rührt von Zersetzung des letzteren her und ist ohne Zweifel *Stickgas*.

§. 8.

Der erwähnte Versuch ist wirklich in mehr als einer Hinsicht wichtig. So ist es höchst auffallend, dafs sich an der *innern Seite der Glasröhre*, *am Rifs*, der daselbst die

Funktion des + Pols verrichtet und Sauerstoffgas entwickelt, *nicht eine Spur von Hyperoxid bildet*, während sich doch dasselbe an dem + Pol absetzt, *der durch den Platindrath (a) repräsentirt wird.* Der + Pol der innern Glasfläche, am Riſs, gab durchaus *nur* Gas, und nach Beendigung des Versuchs goſs ich die Flüssigkeit aus der Röhre vorsichtig aus und dagegen Liquor ammonii caustici hinein, ohne daſs sich eine Spur von Gas entwickelt hätte. Auf dem Boden der Röhre hatte sich nur ein wenig vom Platinaminuspol hinabgestürztes, blätterförmiges, weiſses Silber abgesetzt, aber kein Hyperoxid. Selbst am Platinadrath des + Pols (a) wollte sich zuletzt, *nachdem derselbe schon mit Hyperoxid umzogen war*, *keins* mehr bilden, und *statt dessen* fing auch er an *Gas* zu geben. Aus dieser Erscheinung möchte ich schlieſsen, daſs die Platina (ein guter Leiter), als Metall, dem Hyperoxid *etwas Imponderables* (+E) abzugeben vermag, welches zu seiner Existenz *absolut erforderlich* ist, und welches ihm weder vom Hyperoxid selbst, noch auch von der zwischen den Glasflächen eingeengten Wasserschichte (von weniger guten Leitern) im angeführten Fall ertheilt werden kann.

III.

Ueber die Verbindung der Anthrazothionsäure mit Kobaltoxid, von Theodor v. Grotthuſs.

§. 1.

Tunaberger Glanzkobalt löste ich in Salpetersäure und lieſs die Auflösung verdampfen. Auf den Rückstand goſs ich nochmals Salpetersäure und lieſs sie wieder verdampfen, um allen Arsenik in Arseniksäure umzuwandeln. Den nun erhaltenen rothen Rückstand lieſs ich mit Wasser, das mit $\frac{1}{4}$ Salpetersäure geschärft war, sieden. Zu der erhaltenen klaren rothen Auflösung goſs ich so lange (nach Philips Methode) von einer Lösung des salpetersauren Bleys im Wasser, bis kein Niederschlag mehr erschien. Der erhaltene weiſse Niederschlag war arseniksaures und schwefelsaures Bley. Die filtrirte Flüssigkeit sah roth aus. Sie wurde allmälig verdampft, wodurch sich noch salpetersaures Bley in Gestalt weiſser Krystalle ausschied. Der rothe Rückstand wurde mit Alkohol übergossen und digerirt. Dieser nahm nur das salpetersaure Kobalt und eine Spur von salpetersaurem Eisen auf, welches letztere bey allmäligem Verdampfen der erhaltenen Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres Volumens sich in gelben Flocken ausschied. Die koncentrirte rosenrothe Flüssigkeit gab nach dem völligen Verdunsten rothe Krystalle von salpetersaurem Kobalt. Diese wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure übergossen und durch Erhitzen, Auflösen, Filtriren und Abdampfen in *schwefelsauren Kobalt* umgewandelt.

§. 2.

Dieser schwefelsaure Kobalt wurde feucht mit einer Lösung des *anthrazothionsauren Kali und Alkohol* übergossen, wodurch die vorher rosenrothe Masse sogleich eine pracht-

volle *azurblaue* Farbe annahm und diese Farbe der Flüssigkeit mittheilte. Ich gofs noch Alkohol zu, und nach einer Weile, nachdem er sich mit dem färbenden Princip gesättigt hatte, diesen ab. Durch langsames Verdunsten in sehr gelinder Wärme erhielt ich ausserordentlich schön *blau gefärbte prismatische Krystalle von anthrazothionsaurem Kobalt*, die strahlenförmig aus einem Mittelpunkt ausliefen. Eine sehr geringe Menge Wasser ist hinreichend, dem Salz seine vortreffliche Färbe zu *rauben* und ihm eine *schwache rosenrothe* zu ertheilen. Läfst man, nachdem dies geschehen, das Wasser verdunsten, so wird es kurz vor dem Eintrocknen wieder blau. Man kann es daher als eine treffliche *blaue sympathetische Tinte* anwenden. Schreibt man z. B. mit der azurblauen Lösung des Salzes in Alkohol auf weifses Papier einige Buchstaben, so nehmen diese nach dem Abtrocknen, wofern nur die Lösung gehörig koncentrirt war, eine prächtige *azurblaue* Farbe an. Hält man nun die blaue Schrift über Wasserdampf, oder haucht man sie öfters an, so verschwinden die Schriftzüge vollkommen, und dies kann man so oft als man will wiederholen.

Anthrazothionsaurer Nickel hat diese Eigenschaft nicht, dem Alkohol eine gesättigte blaue Farbe zu ertheilen. Er nimmt dadurch nur eine sehr schwache apfelgrüne an, und da selbst sehr geringe Mengen des Kobaltsalzes den Alkohol doch noch deutlich färben, so kann dies bey Analysen, als Unterscheidungs- oder Entdeckungsmittel des Kobalts dienen.

§. 3.

Das blaue anthrazothionsaure Kobaltsalz deliquescirt an der Luft und wird nach und nach, indem es die Feuchtigkeit anzieht, violett oder rosenroth. Auf einer silbernen Unterlage läfst es sich stark erhitzen, ohne seine Farbe zu verlieren, und schmilzt zu einer blauen flüssigen Masse zusammen. Zuletzt bleibt auf dem Silber eine schwarze metallische Kruste von Kobalt oder Schwefelkobalt und es entwickelt sich Schwefeldampf, der das Silber rund umher schwärzt. Auf Kohle vor dem Löthrohr schmilzt und versiegt es in der Unterlage, und zuletzt bleibt auf der Kohle etwas Metallisches zurück. Durch kaustische Kalien wird die Lösung des Salzes zersetzt und es fallt graugrünliches Kobaltoxid zu Boden. Mit kaustischem Ammoniak, im Uebermafs zugefügt, entstand kein Präcipitat; es mufste sich ein dreyfaches Salz gebildet haben und die Flüfsigkeit erschien röthlich. Als ich sie erhitzte, entwich das Ammoniak und es fiel *blaues* Kobaltoxidhydrat zu Boden. Ich liefs die Flüssigkeit allmälig in gelinder Wärme verdampfen und als sie dem Trocknen nahe war, wurde sie *blau* und gab mit Alkohol blaues anthrazothionsaures Kobaltsalz, welches zu beweisen scheint, dafs, wenn nur wenig Wasser vorhanden ist, *das Kobalthydrat wieder das anthrazothionsaure Ammoniak in der Wärme zu zersetzen vermag*, indem es das Ammoniak austreibt. Diese Eigenschaft kann benutzt werden, um das mit Eisenoxid etwa vermengte Kobaltoxidhydrat von ersterem zu scheiden. Auf diese Eigenschaft mich stützend, habe ich das blaue Salz auch auf folgendem kürzeren Wege, jedoch weniger rein, erhalten. Die Auflösung des Tunaberger Erzes in Salpetersäure mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung des anthrazothionsauren Kali versetzt, gab eine blutrothe Flüssigkeit wegen des darin enthal-

tenen Eisens, und es entstand ein Präcipitat (der aus Kupferanthrazothion oder Arsenikanthrazothion bestehen konnte). Zu der Flüssigkeit wurde nun Liquor ammonii hinzugefügt, die rothe Farbe verschwand und es entstand ein starker weifsgrauer Präcipitat. Die ganze Masse in gelinder Wärme eingetrocknet, wurde nunmehr herrlich *azurblau* und Alkohol löste daraus das *blaue Salz*. Dieses auf Kohle mit dem Löthrohr behandelt, stiefs aber doch noch einige Spuren von Arsenikdämpfen aus.

§. 4.

Klapproth äufserte einst, die *grüne* Farbe der Schriftzüge des *salzsauren* Kobalts rühre vom *Eisengehalt* her. Folgende Beobachtungen *widerstreiten* aber dieser Meinung. Mengt man zu 4 bis 5 Tropfen der *blauen* eben erwähnten geistigen *Kobalttinktur* einen Tropfen der *rothen* geistigen anthrazothionsauren *Eisenoxidtinktur*, so erhält man eine Tinte, deren Schriftzüge nach dem Abtrocknen immer noch schön *azurblau* (nicht grün) erscheinen. Dasselbe erfolgt, wenn man statt der Eisentinktur eben so viel geistige anthrazothionsaure *Nickellösung* anwendet. Zersetzt man dagegen das reine anthrazothionsaure Kobalt (in einem Uhrglase z. B.) durch ein paar Tropfen vollkommen eisenfreyer *Salzsäure*, so erhält man nach dem Verdunsten einen *grunen* Rückstand von salzsaurem Kobalt, der, im Wasser gelöst, eine sympathetische Tinte liefert, deren Schriftzüge nach dem Abtrocknen (mittelst Erwärmung) *grün* erscheinen. Eben so giebt die *blaue* geistige Kobalttinte, mit wenig geistiger *Jodinlösung* vermischt, Schriftzüge, die, nach dem Abtrocknen, *meergrün* erscheinen. Reines *salpetersaures Kobalt* in Wasser gelöst, giebt eine Tinte, deren Schriftzüge *rosenroth* durch Erwärmung erscheinen und nach dem Abkühlen, indem die *Schrift Feuchtigkeit anzieht*, wieder verschwinden. Bekannt ist auch die *blaue* sympathetische Tinte aus *essigsaurem* Kobalt. Auch hierin zeigt die Essigsäure einige Analogie mit der Anthrazothionsäure. Aus allen diesen Thatsachen ist offenbar zu schliefsen, dafs die grüne Farbe der sympathetischen *salzsauren* Kobalttinte durch die *Säure selbst*, nicht aber durch den Eisengehalt des Salzes, bestimmt wird.

IV.

Zwei neue Heilmittel; der Heilkunde vindicirt von Theodor v. Grotthufs.

Das erste dieser Heilmittel, das ich hiemit den Aerzten zur *weiteren Prüfung* empfehle, ist die *blutrothe anthrazothionsaure Eisentinktur*, deren Bereitung ich schon im §. 17. meiner Abhandlung über die chemischen Wirkungen des Lichts u. s. w. beschrieben habe. Ehe ich es wagte, diese Tinktur innerlich anzuwenden, hielt ich es für nothwendig, wenigstens erst eine der Verbindungen der Anthrazothionsäure, rücksichtlich ihrer Wirkungen auf den thierischen Körper, zu prüfen. Dies war um so nothwendiger, da nach Porrets Analyse die

Anthrazothionssäure (*Blausäure*) ein Gift enthalten soll, welches ich aber als *irrig* erwiesen zu haben glaube (m. s. meinen Beytrag zur Geschichte der Anthrazothionsäure im XX. Bd von Schweiggers Journal). Ich wählte also zu dieser Prüfung das *anthrazothionsaure Kali* und gab einen eben erst flügge gewordenen und noch im Nest gefangenen Hänfling von diesem Salze einen halben Gran ein. Zugleich liefs ich einem andern aus demselben Nest genommenen jungen Hänfling eine gleiche Gewichtsmenge Kochsalz verschlucken. Diese so äufserst zärtlichen Vögelchen schienen zwar beyde zu leiden, wie dies aus der verlornen Munterkeit und aus der beschleunigten Bewegung der Lungenorgane äufserlich an der Brust kenntlich war; indefs erholten sie sich nach und nach *beyde*, der mit Kochsalz gespeiste merklich eher; und fingen wieder an zu fressen. Den folgenden Tag, als ich den mit anthrazothionsaurem Kali gespeisten Hänfling aus dem Bauer herausnehmen wollte, bekam derselbe einen ungefähr 10 Sekunden dauernden epileptischen Anfall, der andere Vogel aber nicht, obwohl er sich in demselben Bauer befand und die Furcht, von meiner Hand ergriffen zu werden, auch auf ihn wirken mufste. Den dritten Tag schienen beyde Vögelchen gleich munter und völlig hergestellt zu seyn. Ich versuchte nun, die Wirkung des Salzes auf einen mittelmäfsig grofsen Jagdhund. Dieser erhielt *fünf Gran* vom trockenen anthrazothionsaurem Kali und mufste sie verschlucken. Ich beobachtete das Thier mehrere Stunden lang, ohne die geringste Veränderung seines natürlichen Gesundheitszustandes wahrnehmen zu können. Er gab zwar Anfangs einige Zeichen von Eckel zu erkennen; es kam aber *nicht* zum Vomiren, so dafs dieser Eckel wohl nur von dem unangenehmen, fremdartigen *Geschmack* verursacht worden seyn mufste. Er wurde noch demselben Tag zur Jagd gebraucht und war und blieb munter.

(Beyläufig mufs ich noch anmerken, dafs ich acht Tage später demselben Jagdhunde vom *eisenblausauren Kali zwanzig Gran* auf einmal und eine Stunde später wieder eben so viel davon mit Wasser eingab, auch alle Vorsicht beobachtete, dafs er die ganze Portion von 40 Gran gänzlich verschluckte, und dafs dessen ungeachtet der Hund, den ganzen Tag hindurch, gar keine *auffallende Veränderung* seines natürlichen Gesundheitszustandes verrieth. Da nun, nach Herrn Coulons Beobachtungen (Annales de Chimie, Oktober 1814), die mit Wasser sehr verdünnte Blausäure, schon zu 60 bis 80 Tropfen genommen, auch dem Körper des *Menschen* unangenehme Empfindungen hervorbringt (m. s. auch Orsila's Traité de Bison T. II. p. 173), so wird es ziemlich wahrscheinlich, dafs die Blausäure durch den Beytritt des *Eisens* ihre giftigen Eigenschaften wenigstens zum Theil *verliert*. Es müfsten aber noch Beobachtungen mit reiner *Eisenblausäure* (wie sie Porret dargestellt hat) und mit eisenfreyen blausauren Kalien u. s. w. angestellt werden.

Diese Erfahrungen überzeugen mich, dafs die Verbindung der Anthrazothionsäure mit Kali, wenigstens in *geringer Dosis* angewandt, für den thierischen Körper *kein Gift* ist. Um so weniger, urtheilte ich, wird es die Verbindung der Säure mit Eisenoxid seyn können. Ich nahm also selbst Anfangs 5 Tropfen von einer sehr dunkelrothen *anthrazothionsauren Eisenoxidtinktur*, und stieg damit täglich zwey- bis dreymal bis auf 10 und 15

Tropfen. Nach achttägigem Gebrauch schienen mir meine sehr geschwächten Verdauungskräfte merklich gestärkt zu werden, auch erzeugte das Mittel keine Verstopfung, wie es sonst wohl von Eisenmitteln zu geschehen pflegt. Da indefs die Eisenmittel für meinen sehr reizbaren und kränklichen Körper nicht passen, so mufste ich das Mittel wieder aussetzen.

Bald darauf fand ich, durch diese Erfahrungen sicher gemacht, Gelegenheit, die rothe Eisentinktur einem Bauer zu verordnen, der mich um Hülfe ersuchte. Dieser Mensch litt seit anderthalb Jahren an einer mit grofser Abmagerung verbundenen Diarrhoe, und da er schon mancherley Mittel vergeblich angewandt hatte, so gab ich ihm ein paar Unzen rother Eisentinktur, und hiefs ihn, davon täglich dreymal zu 10 bis 20 Tropfen nehmen. Dies Mittel schlug so gut an, dafs der Patient, der vorher gegen alle Arzeneyen grofsen Widerwillen gezeigt hatte, selbst nach einiger Zeit mich wieder um dieselbe Tinktur ersuchte. Er sagte mir dabey, es seyen ihm während des Gebrauchs viel Spulwürmer abgegangen. Ich erfüllte die Bitte des Patienten und hatte nach ein paar Monaten das Vergnügen, ihn fast hergestellt zu sehen.

Vor einiger Zeit kam ich auf die Idee, dafs der rothfärbende Bestandtheil des Bluts vielleicht *anthrazothionsaures Eisenoxid* seyn könnte. Die Versuche, die ich darüber, jedoch nur (wegen Verhinderungen) ganz oberflächlich, anstellte, entsprechen dieser Idee keinesweges. Besser habe ich mich überzeugt, dafs die von Sertürner entdeckte *Mekonsäure*, obgleich sie manches Analoge mit der Anthrazothionsäure zeigt, durchaus nicht mit letzterer zu verwechseln ist. So z. B. werden *mekonsaure Salze* noch vor der Glühhitze zersetzt und geben mit koncentrirten, oxydirenden oder dehydrogenirenden Säuren keinen Schwefel, dagegen die *anthrazothionsauren Salze* die Glühhitze im irdenen Tiegel, *ohne zersetzt zu werden*, vertragen und durch jene Säuren *Schwefel aussondern*.

Das zweyte Heilmittel, das ich hier zur *genauern Prüfung* Aerzten vorlege, ist ein vom Prof. Doebereiner (im 8ten Bande von Schweiggers Journal p. 407) vorgeschlagenes. Da meines Wissens noch keine Erfahrungen darüber bekannt gemacht sind, so will ich die meinige mittheilen. Sie betrifft nämlich die Wirkung der *Gährbäder*. Wegen mancherley Nervenzufälle, die mich vorzüglich des Nachts am Schlaf störten (die aber freylich nur ein sekundäres Uebel bey mir sind, indem das primitive nicht zu heben ist), wurden mir von einem erfahrenen Arzt lauwarme Wasserbäder vorgeschlagen. Ich hoffte gröfsere Wirkung *von Gährbädern* und gebrauchte diese statt jener. Wirklich entsprach der Erfolg meiner Erwartung, die überspannte Nervenreizbarkeit liefs schon nach dem Gebrauch von 15 bis 20 Bädern nach, und nachdem ich 40 Bäder genommen hatte, fand ich mich sehr erleichtert und genofs wieder eine Zeitlang eines erquickenden Schlafs. Um diese Bäder zu bereiten, liefs ich $\frac{1}{4}$ Lof (rigisches Mafs) Gerstenmalz, wie zur Bereitung der Bierwürze, kleinschroten und mit siedendem Wasser behandeln. Das erhaltene Infusum wurde nun mit Hefen bey gehöriger Temperatur in Gährung gebracht. Wenn die Mischung in völliger Gährung war, stieg ich hinein und verweilte jedesmal eine halbe Stunde darin. Es gewährt eine sonderbare Empfindung (Sensus formicationis), eine so ungeheure Menge von kohlen-

sauren Luftbläschen am Körper emporsteigend zu fühlen. Dasselbe Bad kann, ohne dafs Anwendung von künstlicher Wärme erforderlich wäre, nach 12 Stunden noch immer eben so gut benutzt werden, und diese Bäder ähneln auch hierin den natürlichen, dafs *sie sich durch sich selbst* warm erhalten. Was den Gehalt an Kohlensäure betrifft, so übertrifft ein solches Bad gewifs alle natürlichen Wasserbäder, und die hydrogalvanischen Kräfte können wohl auch nirgends *reger* seyn, als in einem solchen Gährbade. Wenn man eine Wanne mit doppelten Wänden versehen, und diese mit Wasser *bis oben* füllen, dann eine zweyte Wanne *umgestürzt* hineinpassen würde, so könnte man auch das kohlensaure Gas in *kaltem Wasser* auffangen und dieses *innerlich* gebrauchen. Ich setze nämlich voraus, dafs die zweyte Wanne oben mit einer Gasleitungsröhre versehen sey, und dafs das Gas (der Reinlichkeit wegen) aufgefangen werde, noch ehe man sich gebadet hat.

V.

Beytrag zur Geschichte der Anthrazothionsäure, die von Porrett entdeckt und von ihm Schwefelchyazicsäure (Sulphurettedchyazicacid) genannt worden ist.

Von Theodor v. Grotthuss.

§. 1.

Wahl der Benennung.

Der Name den *Porrett* dieser Säure gegeben hat ist aus den Anfangsbuchstaben ihrer Elemente Carbonium, Hydrogenium Azotum entlehnt. Da er, abgesehen von jeder Theorie ihrer Zusammensetzung, nur die Bestandtheile dieser Säure, über welche kein Zweifel obwaltet, ins Gedächtnifs zurückruft, so würde er zweckmäfsig seyn, wenn er nicht, wenigstens für die Ohren fremder Nationen aufserhalb Englands, so mifsklingend wäre, dafs man ihn schon defshalb durch einen wohlklingendern zu ersetzen suchen mufs, der zugleich *bestimmter* die Elemente jener Substanz angiebt. Im teutschen hat man dafür den Namen *Schwefelblausäure* gewählt, der aber nur dann gelten könnte, wenn wirklich diese Säure, wie *Porrett* behauptet, aus Schwefel und *Blausäure* bestände. Aus meiner hier mitzutheilenden Untersuchung wird man aber ersehen, dafs sie zwar die Elemente der Blausäure, aber in einem *anderen Verhältnifs*, folglich *weder Blausäure noch Blaustoff als solche* in sich schliefst. Der letztere Name kann also noch viel weniger mit Gründen als der erstere bestehen.

Statt der angeführten Benennungen schlage ich daher den aus dem griechischen entlehnten, die Bestandtheile der Säure genau bezeichnenden Namen, *Anthrazothionsäure*, vor, der wie ich hoffe, bei den Chemikern Eingang finden wird. Er ist nämlich aus den

verkürzten griechischen Worten ἀνθραξ Kohle, ἀ ζωϊκ Stickstoff (entlebend, Leben raubend) und θεῖον Schwefel, zusammengesetzt. Da diese Säure keinen Sauerstoff, wohl aber Wasserstoff enthält (welches aus den von *Porrett* mitgetheilten Versuchen über die Entstehung derselben hinreichend bewiesen wird), da sie ferner, meiner eigenen Erfahrung zufolge (§. 9.) und *Porretts* Behauptung ganz entgegen, in den Kreis der Voltaischen Säule gebracht, ihren Schwefel in gelben Flocken dem positiven Pol, ihren Wasserstoff aber nebst übrigen Bestandtheilen unter einer besonderen Form gasförmig dem negativen Pol abtritt, so ist sie als eine *Wasserstoffsäure* zu betrachten. Den Wasserstoff aber mit in die Benennung hineinzubringen, ist defshalb überflüssig, weil 1) in der Chemie gelehrt wird, dafs in den Wasserstoffsäuren, folglich auch in der Anthrazothionsäure, der Wasserstoff eine dem Sauerstoff gleiche (acidificirende) Rolle übernimmt und in ihnen enthalten ist, 2) weil man zur Zeit noch keine andere Säure kennt, die aus *Anthrazothion* (Kohlenstickstoffschwefel) — einem Körper den ich zwar nicht mit *hinreichender* Ueberzeugung *isolirt* dargestellt habe, ihn aber nach der Analogie mit dem *Cyanogen* und aus anderen weiter unten anzuführenden Gründen als wenigstens in *Verbindungen existirend* annehme — und *Sauerstoff* bestände, folglich hier keine Verwechslung Statt finden kann. Unter Anthrazothion verstehe ich (dieſs sey gleich anfänglich zur leichtern Verständlichkeit des Folgenden gesagt) die ihres Wasserstoffs *beraubte* Anthrazothion*säure*, welche, wenn sie sich mit *leicht reducirbaren* Metalloxyden verbindet, ihren Wasserstoff dem Oxygen des Oxyds abtritt, so dafs das Anthrazothion mit dem *Metall* eine Verbindung eingeht, zu welcher sich das entstandene Wasser als solches mit anschliefst.

Beyläufig will ich noch anmerken, dafs man überhaupt diejenigen Säuren, deren Radical sowohl mittelst Sauerstoff als auch mittelst Wasserstoff säuerbar ist, zur Unterscheidung und der Kürze wegen, nach dem *eletrcochemischen* Verhalten ihrer *Radicale* benennen könnte. So würde man z. B. das Acidum sulfuricum Schwefelplussäure, hingegen das Acidum hydrothionicum Schwefelminussäure, nennen können, wodurch die Kakophonieen vermieden werden würden, die die Sylbe „Stoff" durch ihr zu häufiges Vorkommen verursacht.

§. 2.

Darstellung und Eigenschaften des anthrazothionsauren Kali.

Porrett hat dieſs Salz auf mehrere Arten hervorzubringen gelehrt, worüber man dessen Abhandlung nachlesen kann in d. J. B.XVII. p. 268. Ich glaube indessen, dafs es nicht überflüssig seyn wird diejenige Methode zu beschreiben, mittelst welcher ich dieſs Salz *rein* erhalten habe.

Ein Theil eisenblausaures Kali, im trocknen krystallisirten Zustande, werde mit einem Drittheil Schwefel zusammen fein gerieben und in einem neuen Schmelztiegel, auf dessen Boden man zuvor etwas Schwefel geschüttet, festgestampft. Diesen Tiegel setze man bedeckt zwischen glühenden Kohlen, lasse ihn allmählig glühend werden und in der Glühhitze

eine halbe Stunde, oder länger, ausdauern. Gleich anfangs entwickelt sich ein digestförmiger, einen eigenen Geruch (der nicht der der Blausäure ist) verbreitender Körper. Bei Annäherung eines brennenden Spanns wird er entflammt, und zeigt eine helle weifse mit Blau gemengte Flamme, die durch Schliefsung des Tiegeldeckels wieder ausgelöscht werden kann. Dieses Gas ist entweder das von *Gay-Lussac* entdeckte *Cyanogen*, oder *Blausäure;* denn ein mit Liquor ammonii bestrichenes Papier, das darüber eine Weile gehalten worden ist, giebt mit *sauren* Eisen*oxid*lösungen treffliches Berlinerblau. Ich habe es übrigens nicht näher untersucht. Die Masse im Tiegel backt zusammen, schmilzt, nimmt ein dem Graphyt sehr ähnliches Ansehen an und zeigt durchaus, vorzüglich an der Oberfläche, eine Menge einzelner kleiner Theilchen von *metallischem*, wie Silber glänzendem Eisen. Wenn man in dieser Periode das Feuer, fast bis zum Weifsglühen, durchs Gebläse, verstärkt, so entwickelt sich endlich ein besonderes Gas, das, sobald eine Blase davon durch die Oberfläche der geschmolzenen graphytartigen Masse hindurchbricht, sich *von freyen Stücken an der Luft entzündet.* Ein blanker Stahlstab, um diese Zeit über den Tiegel gehalten, wird von einem weifslichgrauen subtilen Anfluge bedeckt, der auf feuchtes Curcumapapier *alkalisch* reagirt. Da das Gas noch immer den oben erwähnten eigenthümlichen Geruch verbreitet und immer noch, mit Liquor ammonii und darauf mit saurer Eisenoxidlösung behandelt, Berlinerblau erzeugt, so mufs es ein *kaliumhaltiges Blaustoffgas* (oder kaliumhaltige Blausäure) seyn *).

§. 3.

Die im Tiegel befindliche schwarze, graphytartige Masse lasse man nun erkalten, schütte sie aus, zerstofse sie zu Pulver, setze sie mit *Alkohol* in Digestion, filtrire diesen

---

*) Wenn man den Versuch in schicklichen Metallröhren (die den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs besser abhalten) wiederholte, so würde man ohne Zweifel bey einer geringeren Hitze und schneller das *Kaliummetall* erhalten, als durch die bisher üblichen Methoden. — Sollte sich nicht auch diefs Gas bilden, wenn man *Kalium* in *Cyanogen* erhitzt; und sollte nicht das Wasserstoffgas, welches zurückbleibt, wenn man das im Ueberschufs vorhanden gewesene Cyanogen mittelst *Kali* absorbirt, der *Wasserzersetzung* zugeschrieben werden müssen, welche das im Cyanogen befindliche *Kalium* in der *Feuchtigkeit* des *Kali* hervorbringt? *Gay-Lüssac* fand, dafs, wenn 48 bis 50 Theile Cyanogen sich mit Kalium verbanden, das rückständige Cyanogen, nachdem es durch Kali (welches immer Feuchtigkeit enthält) absorbirt worden war, oft bis 12 Theile Wasserstoffgas zurückliefs. Diese sind aber ein Aequivalent von 24 Theilen Hydrocyansäure (Blausäure); folglich hätte das angewendte Cyanogen $\frac{1}{3}$ seines Raumes Hydrocyansäure enthalten müssen. Bey der Genauigkeit *Gay-Lüssac's* und den trefflichen Apparaten und Reagentien, die ihm zu Gebote stehen, ist eine so *grofse Verunreinigung* des von ihm angewandten Cyanogens, seiner eigenen Meinung entgegen, höchst unwahrscheinlich. Man s. d. J. Bd. XVI. p. 39.

nach einiger Zeit und wiederhole das so oft, bis der durchfiltrirte Alkohol mit Eisenoxidlösungen keine Farbenänderung zeigt. Die gesammelte geistige Flüssigkeit ist vollkommen klar, mehrentheils aber hat sie eine blutrothe Farbe, die von einem Antheil anthrazothionsauren Eisenoxyds herrührt, von dem man sie durch vorsichtiges Zutröpfeln von Kalialkohol leicht befreien kann. Das Eisenoxyd fällt nieder, die rothe Farbe verschwindet endlich ganz und die nochmals filtrirte Flüssigkeit läuft nun wasserhell durch. Sie enthält das *reine anthrazothionsaure Kali*, das man durch gelindes Abdampfen in schönen, langen, gereihten (cannellirten) Prismen mit vierseitigen pyramidalischen Endflächen, oft auch nur in sehr langen weifsen glänzenden Spiefsen, krystallisirt erhält. Dies Salz ist im siedenden Alkohol bei weitem auflöslicher als im kalten. Es ereignet sich daher zuweilen, dafs, wenn man die damit gesättigte siedendheifse Lösung in einem Fläschchen bis zur Hälfte desselben hineingiefst und es verstopft, das Salz, während dem Erkalten der Flüssigkeit, von dem Boden des Glases in glänzenden Krystallspiefsen dergestalt hinaufschiefst, dafs die Endspitzen derselben, vermöge der *Adhäsion* der Flüssigkeit und ihrer beträchtlichen allmälig eintretenden *Contraction*, einige Linien hoch *über* die Oberfläche dieser Flüssigkeit, mitten aus ihr *hinausragen*.

§. 4.

Das Kalianthrazothionat hat einen anfangs beissenden, dem Rettigsaft ähnlichen, dann salzigkühlenden Geschmack. Im Sommer bei *trockner Luft* behält es seine Krystallform unverändert bei. Sobald aber die Luft nur im mindesten *feucht* zu werden beginnt, z. B. um die Zeit und noch ehe der Thau sich einzustellen pflegt, schon um sechs Uhr Abends, wird es *flüssig* und beharrt in diesem Zustande bis um zehn Uhr des darauf folgenden Morgens. Wenn es um diese Zeit, spätestens um eilf Uhr, noch nicht fest geworden, so ist die Atmosphäre feucht und man kann mit *einiger Wahrscheinlichkeit* schliefsen, dafs sie sich denselben, oder den darauf folgenden Tag, ihrer Feuchtigkeit durch *Regen* entladen werde. Es mufs aber das Salz nicht der Sonnenhitze ausgesetzt s yn, sondern an freier Luft (etwa in einem Uhrglase) an einem mäfsig beschatteten Orte stehen. Die vorzügliche Empfänglichkeit, die es gegen die hygroscopische Zustandsänderung der Atmosphäre äufsert, die Leichtigkeit, mit der es sich des schon einmal eingesogenen Wassers wieder bei eintretender Trockenheit entledigt, macht es, glaube ich, zur hygroscopischen Anwendung vorzüglich geschickt und auf einer genau graduirten, gegen Staub gesi herten Wage, müfste es ein brauchbares Hygrometer abgeben, — In einer Glasröhre der Hitze ausgesetzt schmilzt das Salz ruhig und wasserhell zu einer glasähnlichen Masse, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Es verträgt eine weit höhere Temperatur ohne eine Zersetzung zu erleiden als das eisenblausaure Kali. Wenn es aber in gewissen metallenen Gefäfsen, z. B. in silbernen, bis zum Glühen erhitzt wird, so bildet sich Schwefelsilber, welches das Metall stark schwärzt und zugleich entbindet sich Ammoniak.

§. 5.

Verdünnte Schwefelsäure treibt die Anthrazothionsäure unzersetzt aus, welches ein Mittel ist, sie in schicklichen Vorlagen im freien Zustand zu erhalten. Die weitläufige und zusammengesetzte Methode, die *Porrett* zur Darstellung derselben (Schw. J. B. XVII. p. 282.) angegeben, ist daher in der That ganz überflüssig. *Concentrirte Schwefelsäure* treibt nur einen Theil der Säure *unzersetzt* aus dem Kalianthrazothionat aus. Der Rest erleidet eine *Zersetzung;* es entsteht Aufbrausen, der Schwefel wird in Flocken ausgeschieden, während kohlensaures und schwefeligsaures Gas entweicht. Das Merkwürdigste aber (welches *Porrett* ganz übersehen zu haben scheint) ist, dafs sich während dieser Zersetzung, die in der Wärme schnell von statten geht, *keine Spur von Stikgas entwickelt, sondern aller Stickstoff in Ammoniak umgewandelt wird, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet.*

Von Letzterem überzeugt man sich, wenn man, nach beendigter chemischen Einwirkung concentrirte kaustische Kalilauge bis zum Ueberschufs hinzugiefst. Sogleich entwickeln sich, besonders in der Wärme unerträglich riechende *Ammoniakdämpfe.* Diese Beobachtung hat mir, wie man weiter unten sehen wird, einen wichtigen Aufschluſs über die Natur der Anthrazothionsäure gegeben.

§. 6.

Die gemeine *concentrirte Salzsäure* treibt gleichfalls, aber ohne Zersetzung, die Säure aus dem Kalianthrazothionat aus; sie ist aber dann nicht rein, sondern mit salzsaurem Gas gemengt. *Concentrirte flüssige Chlorin*, durch Lösung des chlorinsauren Kali in concentrirter Salzsäure bereitet, zersetzt die Säure des Salzes fast auf dieselbe Weise, wie die concentrirte Schwefelsäure; der Schwefel wird in gelben Flocken in Menge ausgeschieden. Wenn hingegen das Salz mit chlorinsaurem Kali gemengt und dann erst Salzsäure zugegossen wird, so scheidet sich gar kein Schwefel aus, sondern er wird ganz und gar in Schwefelsäure umgewandelt, indem die Anthrazothionsäure vollständig zersetzt wird. Zugleich bildet sich salzsaures *Ammoniak* und Kohlensäure entweicht.

Rauchende Salpetersäure giebt mit dem Salz ein starkes Aufbrausen, nitröses und kohlensaures Gas entweichen, während der Schwefel in Substanz sich ausscheidet.

Einige vegetabilische Säuren, z. B. die Weinsteinsäure, sind vermögend, die Anthrazothionsäure, besonders mit Beihülfe der Wärme, aus dem Salze auszutreiben.

§. 7.

In *keiner* einzigen dieser durch verschiedene Mineralsäuren bewirkten Zersetzungen, die von mir *oft* wiederholt worden sind, habe ich auch *nicht* ein einziges Mal, eine *Spur, weder* von *Blaustoff*, noch von *Blausäure*, frei werden sehen; denn weder die in Vorlagen aufgefangenen, noch die in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Substanzen brachten, mit Ammoniak und *saurer* Eisenoxydlösung behandelt, Berlinerblau hervor. Mit der gröfsten Ueberzeugung schliefse ich daher, *dafs weder Blaustoff noch Blausäure, als solche, Ele-*

mente der Anthrazothionsäure sind und dieser Schluſs wird nicht nur durch die *galvanische* Zersetzung der Säure, sondern auch durch die in der Hitze erfolgenden Zersetzungen der Anthrazothionverbindungen aufs kräftigste bestätigt. Wenn daher *Porrett* das Gegentheil behauptet, so ist es unzweifelhaft, daſs er mit einem Salze operirt hat dem noch ein *blausaures beigemengt* war, welches um so mehr gewiſs wird, da er keinen *Alkohol* und überhaupt kein *Scheidungsmittel* angewandt hat, um das *anthrazothionsaure Kali* von *blausauren* Salzen zu *befreien.* (Schw. J. B. XVII. p. 285.).

§. 8.

Weit triftigere Gründe findet man aus dem Gesagten schon jetzt anzunehmen, daſs *Ammoniak* eins der *nähern* Bestandtheile der Anthrazothionsäure ist, so paradox diese Annahme, daſs ein *Kali Element* einer *Säure* sey, auch übrigens scheint; denn in allen Fällen, in welchen jene Säure mittelst Schwefelsäure oder Chlorin zersetzt wurde, habe ich stets aus letzteren, mittelst kaustischer Lauge, Ammoniakdämpfe austreiben können, welche mit einer in Essigsäure getauchten Feder starke Nebelwolken bildeten und schon durch den Geruch hinlänglich kenntlich waren. Man könnte vielleicht glauben, daſs, wenn die Anthrazothionsäure zersetzt wird, das *Wasser* der angewandten sie zersetzenden Säure (Chlorin oder Schwefelsäure) den *Wasserstoff* zur Bildung des Ammoniaks mit dem Stickstoff der Anthrazothionsäure hergebe, indem der Sauerstoff dieses Wassers sich mit ihrem Kohlenstoff zu Kohlensäure verbinden könnte. Dann aber *müſste* auch die *gemeine Salzsäure* die Zersetzung bewirken. Da nun aber dies *nicht* statt findet, so schlieſse ich, daſs in diesem Proceſs der *Wasserstoff* des während der Zersetzung sich bildenden *Ammoniaks*, *nicht* aus dem *Wasser* abgeleitet werden kann; sondern unwiderstreitbar *in der Anthrazothionsäure selbst*, *gegen den darin befindlichen Stickstoff*, *genau in dem zur Ammoniakbildung erforderlichen Verhältniſs, befindlich seyn muſs.*

§. 9.

Wird eine concentrirte Lösung des Kalianthrazothionat in Wasser in den Kreis einer guten voltaischen Batterie gebracht, so zeigt sich eine starke Gasentwickelung am — Pol. Das Gas hat einen besondern, dem entzündlichen Sumpfgas ähnlichen Geruch, ist selbst entzündlich und giebt nach der Verbrennung Kohlensäure, nebst einen Rückstand von Stickgas. Ich halte es für eine dreifache Verbindung von Kohle, Stickstoff und Wasserstoff, doch könnte es auch wohl nur ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Stickgas seyn. Am + Pol entwickelt sich gar kein Gas, die Flüssigkeit wird von dem *daselbst hingezogenen Schwefel* gelblich und endlich stürzt der *Schwefel* in *Flocken* in groſser Menge nieder. Wird Silber oder ein anderes leicht schwefelbares Metall am + Pole angewandt, so wird dasselbe gleich schwarz, indem sich Schwefelmetall bildet. Am negativen Pol bleibt es vollkommen blank, es sey denn, es bilde sich daselbst ein *Hydrure*, welches aber leicht erfolgt. Die Flüssigkeit beider Pole, nachdem sie mehrere Stunden die Wirkung einer Batterie

von hundert Paar neunzolliger runder Platten im Diameter erlitten hatte, wurde auf Blausäure, Salpetersäure und Ammoniak geprüft; sie zeigte aber davon keine Spur. Mit Eisenoxidlösungen gaben beide Flüssigkeiten eine blutrothe Farbe, die dem unzersetzten Kalianthrazothionat zugeschrieben werden mufs. Der Schwefel am + Pol bleibt zu Anfange der Wirkung in der Flüssigkeit gelöst und ertheilt ihr eine gelbe Farbe. Diefs beweist, dafs die Anthrazothionsäure mit *zwei Antheilen Schwefel* existiren kann, nämlich mit einem *Minimum* und *Maximum an Schwefel*. In diesem letzteren Zustande mufs sie wieder eigenthümliche Verbindungen mit den Basen bilden, die künftig genauer untersucht zu werden verdienen. — Wenn nach *Porrett* die Säure aus Blausäure (oder auch Blaustoff) und Schwefel bestände, so hätte erstere am — Pol in grofser Menge erscheinen und die Flüssigkeit Pol hätte mit Eisen*oxid*lösung und Säuren viel Berlinerblau geben müssen.

§. 10.

Ein Theil trockenes anthrazothionsaures Kali mit vier bis fünf Theilen chlorinsaurem Kali vermengt, läfst sich durch Reibung und Percussion entflammen. Concentrirte Schwefelsäure entflammt das Gemenge noch sicherer, und wenn der Versuch in einer Glasröhre unternommen wird, so entsteht eine gefährliche Detonnation. Eben so verhält sich, wie *Porrett* bemerkt hat, das Kupferanthrazothionhydrat, welches er für ein anthrazothion-Kupferoxidul hält. Ich hoffte auf diese Weise, mittelst Letzterem, den Stickstoffgehalt in einer Glasröhre über Quecksilber bestimmen zu können, allein in demselben Augenblick, da die Schwefelsäure mit dem Gemeng aus $\frac{1}{4}$ Gran des Hydrats und $1\frac{1}{4}$ Gr. chlorinsaurem Kali in Berührung kam, entstand ein lauter Knall und die Röhre wurde, mir in der Hand zu Staub zerschmettert, auch bekam ich durch die umhergeschleuderten Glassplitter einige, jedoch nur oberflächliche, Wunden. Ein anderes Mal entflammte sich dasselbe Gemenge, als ich es nur leicht in einem achatenen Mörser rieb.

§. 11.

Metallanthrazothionhydrate.

Diejenigen im Wasser *unlöslichen voluminösen* Präcipitate, welche entstehen, wenn man die Lösung des anthrazothionsauren Kali zu einer Lösung eines *leicht reducirbaren* Metalls in Säure gieſst, halte ich sämmtlich für Verbindungen, in denen sich das Metall *als solches* mit der ihres Wasserstoffs beraubten Anthrazothionsäure, d. h. mit *Anthrazothion*, uhd dem durch diesen Wasserstoff und dem Sauerstoff des Oxids gebildeten *Wasser*, zu einem *Metallanthrazothionhydrat* verbindet. Folgende Beobachtungen enthalten die Gründe für diese Annahme. 1) Wenn man diese Präcipitate, selbst nachdem sie tagelang in einer Wärme von 40° bis 60° R. getrocknet worden sind, in einer Glasröhre erhitzt, so lassen sie insgesammt eine beträchtliche Menge *Wasser* fahren, das sich in *tropfbarer* Gestalt unverkennbar an dem kühlern Theil der Röhre absetzt. 2) Dieser Wassergehalt entspricht, wie ich wenigstens im Kupferanthrazothionhydrat gefunden habe, der *Summe des*

Sauerstoffgehalts im Oxid und des Wasserstoffgehalts in der Säure. 3) Während dem Wasserverlust, der schon weit vor der Glühehitze eintritt, *verändern* sie ihre *Farbe* auffallend und nehmen eine *dunkele* an; zugleich entweicht ein besonderer gasförmiger Körper von eigenem Geruch, den ich, sowohl der Analogie seiner Entstehung nach mit dem Cyanogen, als auch defswegen, *weil er vom Ammoniak absorbirt und diefs nachher mit saurer Eisenoxydlösung blutroth wird*, für *Anthrazothion* halte*). Der gröfste Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Metall zu *Schwefelmetall*, es entweicht Stickgas oder vielmehr gekohltes Stickgas, ein Theil Kohle wird lange zurückgehalten und bewirkt bey verstärkter Hitze und *freyem Zutritt* der *Luft*, noch kurz vor dem Glühen, eine pyrophorische Entzündung in der Masse. *Nach* dieser *pyrophorischen Verglimmung* (aber nicht eher) konnte ich aus dem angewandten Kupferanthrazothionhydrat mit Wasser schwefelsaures Kupfer auslaugen. 4) Das Schwefelmetall, welches nach dem Glühen bey Ausschlufs der atmosphärischen Luft zurückbleibt, enthält das Metall *als solches*. Salpetersäure löst das Metall in der Wärme unter starker *nitröser Gasentbindung* und läfst den Schwefel zurück. 5) Das Kupferanthrazothionhydrat wird von der koncentrirtesten Salzsäure nicht einmal in der Siedhitze merklich angegriffen, wenn man nur dafür sorgt, dafs kein Sauerstoff hinzutreten kann. Fügt man aber nur wenig von einem *oxidirenden* Körper z. B. chlorinsaures Kali hinzu, so wird das *Kupfer* als *Oxid gelöst* und das Anthrazothion wird zersetzt. Raucht man diese salzsaure Lösung zur Trockenheit ab und übergiefst sie mit kaustischer Kalilauge, so entwickeln sich unverkennbar *Ammoniakdämpfe*. Wäre nun das Metall im Zustande des *Oxids* in dieser Verbindung enthalten, so müfste die koncentrirte Salzsäure, die sogar aus allen *anthrazothionsauren Alkalien die Säure mit Gewalt austreibt*, noch weit *leichter* und *gewaltsamer* die *Säure* aus dem *Kupferoxidul verjagen*, welches aber *nicht erfolgt*. *Nicht eher* als bis ein *oxidirender* Körper mit ins Spiel kömmt, der seinen *Sauerstoff* dem *Metall* abtritt, vermag die Salzsäure es zu lösen. 6) Während der Verbindung der Anthrazothionsäure mit *leicht reducirbaren* Metalloxiden *mufs* erstere letztere wirklich *reduciren*, weil drey ihrer Elemente, nämlich Wasserstoff, Schwefel, Kohle, jedes für sich schon im Stande ist, diese und noch viele andere Oxide zu reduciren, das vierte Element aber, der Stickstoff, sich *neutral* verhält, aber doch eher *desoxidations*- als oxidationsfähig ist. Sollte nun nicht das unter allen Elementen allerwirksamste *desoxi-*

---

*) Ich bedauere es sehr, dafs ich das Anthrazothion nicht genauer habe prüfen können, weil ich bis jetzt zur Darstellung desselben mir keine hinreichende Menge von Metallanthrazothionverbindungen habe verschaffen können. Auch *Porret* mufste in seinen Versuchen sehr sparsam mit denselben umgehen und hat sie stets mit wenigen Granen angestellt. Es ist übrigens weit leichter, sich das Cyanogen in genugsamer Menge zu verschaffen, als das Anthrazothion; weil einige der Cyanverbindungen fabrikmäfsig bereitet werden (Berlinerblau, Cyankali, ..), und also in Menge zu haben sind, hingegen die Anthrazothionverbindungen zur Zeit nicht einmal in den Apotheken officinell sind.

dirende Element, der *Wasserstoff*, jene Metalloxide reduciren müssen, indem das dadurch entstehende Wasser sich mit dem Metallanthrazothion (oder, wem es besser klingt, mit dem *Anthrazothiondl*) zu einem *Hydrat* verbinden kann? — 7) Um endlich zu zeigen, dafs die Einsicht, die ich über diese Verbindungen habe, wenigstens nicht *hypothetischer* ist als die *Porrettsche*, führe ich an: dafs durchaus Niemand im Stande ist, mit apodictischer Gewifsheit, über die *Anordnung der Elemente in einer Verbindung* zu entscheiden. Niemand kann z. B. in diesem Fall beweisen, dafs der Wasserstoff der Säure *nicht* an den Sauerstoff des Metalls trete (welches aber durch die vorhergesagten Gründe höchst wahrscheinlich wird), sondern dafs ersterer in der Säure und letzterer in dem Metall verbleibe, selbst *nachdem* sich beyde mit einander zu einem *neuen Körper vereinigt* haben. In dieser Rücksicht haben also beyde Meinungen *gleiche* Ansprüche auf Gültigkeit, während die erstere durch obige *Gründe* und dem *Verhalten* der Metallanthrazothionhydrate unverhältnifsmäfsig an Gültigkeit gewinnt.

§. 12.

Eigenschaften einiger Metallanthrazothionhydrate.

a) Das des *Silbers* ist weifs, käseartig, sehr voluminös, ähnelt dem salzsauren Silber und wird, selbst nachdem es mit Liquor ammonii behandelt und ausgewaschen worden ist vom Licht geschwärzt, jedoch weniger als das salzsaure Silber, von dem es sich übrigens leicht unterscheiden läfst, denn es ist *nicht* wie dieses im Ammoniak löslich. Hierin ähnelt es dem Silberiod, mit dem es aber seiner übrigen Eigenschaften wegen nicht verwechselt werden kann. Flüssige Chlorin bildet damit Silbermuriat, scheidet Schwefel aus, erzeugt Ammoniak und entwickelt Kohlensäure. Dieſs gilt von der Chlorin auch für alle andere Metallanthrazothionhydrate.

b) Das *Gold*anthrazothionhydrat kann verschiedene Farben haben, je nachdem es bereitet wird. Mit freier Salzsäure und Wasser behandelt wird es nach und nach dunkelpurpurfarben. In eine koncentrirte Lösung des anthrazothionsauren Kali (des Fällungsmittels) gebracht wird der dunkele Präcipitat sogleich hell *fleischfarben*, indem er sich ohne Zweifel mit ein wenig anthrazothionsaurem Kali verbindet. — Sollte nicht das Analoge bey Entstehung des weifsen Cyaneisen Statt finden? — Der fleischfarbene Körper wird in Salzsäure wieder dunkelpurpurfarben. Kalien entziehen ihm einen Theil des Anthrazothion und machen ihn gelb. Der Präcipitat ist bey seinem Entstehen und selbst nach dem Trocknen sehr voluminös. Das Goldanthrazothion ist im gelösten anthrazothionsauren Kali *löslich* und bildet damit eine *dunkelrothe* Flüssigkeit. Ich hatte zu der neutralen salzsauren Goldlösung einen *Ueberschufs* von Kalianthrazothionat zugesetzt, und als ich die Flüssigkeit filtrirte, lief sie *dunkelroth* durchs Filter. Einige Tropfen Ammoniak schieden aus dieser dunkelrothen Flüssigkeit ein schwarzes Pulver und die Farbe der Flüssigkeit verschwand.

c) Das *Quecksilberanthrazothionhydrat* ist weifs voluminös und bildet sich durch doppelte Wahlverwandtschaft nur dann, wenn das Metall als Oxidul in einer Säure gelöst ist,

Sublimatlösung wird durch das anthrazothionsaure Kali nicht getrübt. Fügt man aber ein desoxidirendes Zinnblättchen hinein, so fällt Quecksilberanthrazothionhydrat mit metallischem Quecksilber vermengt nieder. Es scheint, dafs wenn das Metall eines Anthrazothionhydrats mehr Sauerstoff enthält, als dem Wasserstoff des Säureverhältnisses entspricht, und es sich in diesem Zustande in einer Säure gelöst befindet, dasselbe mit der Anthrazothionsäure durch doppelte Wahlverwandtschaft wirklich ein lösliches *anthrazothionsaures Oxid*, nicht aber ein *Metallanthrazothionhydrat* zu bilden fähig ist.

d) Das *Platinanthrazothionhydrat* ist gelblichweifs, voluminös, leicht in Säuren und sogar in salzsauren Neutralsalzlösungen löslich. Alkohol schlägt aus letzteren das Hydrat als ein gelblichweifses, flockiges Pulver nieder *).

Die Alkalien, so wie auch die nichtoxidirenden Säuren äufsern, wenn kein Sauerstoff hinzutreten kann, keine bedeutende Wirkung auf die Metallanthrazothionhydrate.

§. 13.

Anthrazothionsaures Eisenoxid. Diese Verbindung hat eine blutrothe Farbe im durchfallenden Licht. Im gebrochenen Licht erscheint sie ganz schwarz, zeigt aber auf der Oberfläche zuweilen einen dunkelgrünen metallischen Glanz. Sie deliquescirt an der Luft und läfst sich durchaus nicht im krystallisirten Zustande erhalten. Säuren entziehen ihr das Eisenoxid und Kalien die Säure. In beyden Fällen verschwindet die Farbe. Sie ist überaus löslich im absoluten Alkohol, wodurch man sie sehr rein erhalten kann. Sie hat einen stiptischen, unangenehmen, metallischen Geschmack. Diese Eigenschaft der Anthrazothionsäure mit dem Eisenoxid eine gesättigte rothe Farbe hervorzubringen, machen das Kalianthrazothionat als ein Reagens auf Eisen sehr anwendbar. Es ist unvergleichlich *sicherer* als das eisenblausaure Kali, aber nicht so empfindlich, als die Galläpfelsolution. Wenn in einem Wasser, wie z. B. im Geilenauer Mineralwasser ein kohlensaures Alkali noch aufser dem kohlensauren Eisenoxid zugegen ist, so zeigt weder das Kalianthrazothionat, noch das eisenblausaure Kali die Gegenwart des Letzteren an; man mufs daher das Carbonat erst durch eine stärkere Säure neutralisiren. Alsdann wird das Wasser mit dem Kalianthrazothionat *rosenroth*. Die rothe Farbe des anthrazothionsauren Eisenoxids auf organische Körper, die Haut, Papier, Leinen, Wolle, Seide gebracht, ist sehr vergänglich, indem die Säure nach und nach entweicht. Vielleicht würde man sie aber durch ein Beitzmittel fixiren können.

§. 14.

Bestandtheilverhältnifs des Kupferanthrazothionhydrats.

Diese Verbindung entsteht, wenn man anthrazothionsaures Kali zu einer Kupfer*oxid*lösung giefst und einen *desoxidirenden* Körper, z. B. schwefelsaures Eisenoxidul, *hinzufügt*.

---

*) Die Eigenschaften des Kupferanthrazothionhydrats sind von *Porrett* schon beschrieben Schw. J. B. XVII. p. 288.

Aus dem Entstehen dieses weifsen, voluminösen, von *Porrett* beschriebenen Präcipitats ist schon zu schliefsen, dafs der Wasserstoff in dem Säureverhältnisse nicht hinreicht, um den Sauerstoff des Oxids zu Wasser umzuwandeln §. 12. L. c.; defshalb ist der Zusatz eines *desoxidirenden Zwischenmittels* erforderlich. *Porrett* hält es für ein anthrazothionsaures Kupferoxidul und berechnet den Gehalt desselben auf 36,855 Säure und 63,145 Metall. Es enthält aber, obgleich *Porrett* das Gegentheil behauptet, selbst wenn es lange in einer Wärme getrocknet worden, die nur *nicht* so stark ist, dafs seine *weifse Farbe verändert* wird (welches auf eine Entmischung deutet) eine beträchtliche Menge *Wasser*; denn wenn man es, nachdem es getrocknet worden, in einer Glasröhre erhitzt, so wird der obere kühlere Theil der Röhre stark mit Wassertropfen bedeckt. Man mufs es daher als ein *Hydrat* betrachten und *Porretts* angegebenes Bestandtheilverhältnifs bedarf einer Umänderung.

Aus drey Gran dieses Hydrats erhielt ich beym Erhitzen bis zur dunkelen Farbe desselben $\frac{3}{8}$ Gran Wasser; folglich enthält es $\frac{1}{8}$ seines Gewichts von dieser Flüssigkeit.

Es mufs ferner das Metall im metallischen Zustande darin befindlich seyn, weil der Wasserstoff der Säure das Oxid *reducirt*, welches man sogar während der Entstehung dieses Hydrats deutlich beobachten kann; denn wenn man die Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol zu einer Lösung des essigsauren Kupferoxids in Wasser giefst, so entsteht augenblicklich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine *braune Kupferfarbe*, die erst, nachdem sich die Verbindung vollkommen zu einem Hydrat ausgebildet hat, verschwindet. In diesem Fall mufs der Alkohol oder die Essigsäure die Rolle des desoxidirenden Zwischenmittels übernehmen. Die Nothwendigkeit der Gegenwart dieses Zwischenmittels zeigt auch, dafs sich das Hydrat nur durch die *Summe* der Verwandtschaften, des Sauerstoffs zum Wasserstoff uud des Anthrazothions zum Metall, ausbilden kann.

§. 15.

Da man als desoxydirende Zwischenmittel Substanzen anwenden kann, die die desoxydirende Eigenschaft in einem weit *geringeren* Grade besitzen, als nöthig ist, um das Kupfer*oxid* augenblicklich in ein *Oxidul* umzuwandeln, so ist daraus zu schliefsen, dafs jene Zwischenmittel dem Oxid weit *weniger* Sauerstoff entziehen, als nöthig ist, um es in ein *Oxidul* zu verwandeln; das übrige thut und vollendet der *Wasserstoff* der Anthrazothionsäure. Wir wollen daher *annehmen*, das desoxidirende Zwischenmittel raube dem Oxid nur $\frac{1}{5}$ seines Sauerstoffs, während die übrigen $\frac{4}{5}$ Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Säure in demselben Augenblicke zu Wasser verbinden, da das Metall sich mit dem Anthrazothion und dem *gebildeten* Wasser zu einem Kupferanthrazothionhydrat constituirt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird sich weiter unten dadurch bewähren, dafs wir, auf einem ganz *anderen Wege*, genau so viel *Wasserstoff* in dem *Säureverhältnisse* des Hydrats finden werden, als zur Sättigung der $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffs, welches das in Verbindung tretende Metall als *Oxid* aufzunehmen fähig ist, erforderlich seyn wird. Als eine zweyte Bestätigung dieser Annahme sehe ich es an, dafs in dem Hydrat genau so viel Wasser enthalten

ist, als sich durch Vereinigung der $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffs des Oxids mit dem Wasserstoff des Säureverhältnisses auszubilden vermag; nämlich $\frac{1}{8}$ des Gewichts der ganzen Verbindung wie wir eben §. 14. *direkt* gefunden haben.

§. 16.

Porrett fand, dafs 4,58 Gran Kupferanthrazothionhydrat 2,56 Gran Metall enthalten, welche um Kupfer*oxid* zu bilden = 0,64 Gran Sauerstoff verschlucken. Unserer Annahme zufolge verbindet sich $\frac{1}{5}$ dieses Sauerstoffs = 0,128 Gran mit dem desoxidirenden Zwischenmittel. Es bleiben also noch $\frac{4}{5} \times 0{,}64 = 0{,}512$ Gran Sauerstoff übrig, welche sich mit dem Wasserstoff der Anthrazothionsäure zu Wasser ausgleichen. Wenn also 2,56 Gran Metall + 0,512 Gran Sauerstoff = 3,07 *) Gran von der ganzen angewandten Hydratmenge abgezogen werden, so findet man die in 4,58 Gr. Hydrat enthaltene Säuremenge, nämlich 4,58 — 3,07 = 1,51 Gr. Säure. Diese 1,51 Gr. Anthrazothionsäure müssen nun 0,067 .. Gr. Wasserstoff in sich enthalten, weil so viel gerade ausreicht, um 0,512 Gr. Sauerstoff zu 0,578 Gr. Wasser umzuschaffen. Folglich werden zu 4,580 Gran Kupferanthrazothionhydrat erfordert 2,560 Gr. Kupfer, 1,510 Gr. Anthrazothionsäure, und 0,512 Gran Sauerstoff, oder nach der richtigeren Ansicht, dafs nicht die Säure, sondern die ihres Wasserstoffs beraubte Säure, d. h. das *Anthrazothion* sich mit dem *Metall* und *Wasser* verbinde

aus Kupfermetall	= 2,560	
— Anthrazothion	= 1,412 (= 1,510 Säure	— 0,067 Wasserstoff)
— Wasser	= 0,578 (= 0,511 (2) Sauerst.	+ 0,067 Wasserstoff)
	= 4,580 Gr. Kupferanthrazothionhydrat.	

oder in Hunderttheilen

Kupfermetall	= 55,89
Anthrazothion	= 31,48
Wasser	= 12,63
	= 100.

§. 17.

Durch diese stöchiometrische Analyse finden wir nun schon den §. 14. auf empirischem Wege gefundenen Wassergehalt des Kupferanthrazothionhydrats aufs Beste bestätigt; denn der achte Theil von Hundert ist = 12,5 und wir finden durch Rechnung 12,63, welches so nahe damit übereinstimmt, als man es nur von der Rechnung sowohl als auch vom Versuch verlangen kann. Auch erweist es sich schon jetzt, dafs die im vorigen §. von der

*) So unbedeutende Gröfsen als zwei Tausendtheilchen eines Grans sind, die ich zuweilen, wo es die Einfachheit der Rechnung verlangt, vernachlässige, verdienen keine Berücksichtigung.

Wahrscheinlichkeit entlehnte Annahme wirklich mit der Natur der Sache übereinkommt; denn der Wasserstoff des Säureverhältnisses zu den $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffs des Kupferoxids addirt, giebt gerade $\frac{1}{8}$ des ganzen Gewichts des Kupferanthrazothionhydrats Wasser. Weiter unten werden wir sehen, wie genau auch der hier aus jener Annahme abgeleitete Wasserstoffgehalt der Anthrazothionsäure (nämlich 0,067... Wasserstoff in 1,510 Säure) mit demjenigen stimmt, der auf einem ganz anderen Wege abgeleitet werden wird. — Jede Hypothese hört auf blofs Hypothese zu seyn, wenn die ihr entsprechenden Phänomene, dem *mathematischen Calcul* unterworfen, nicht nur untereinander, sondern auch mit der Hypothese selbst aufs schärfste übereinstimmen. *Dann* ist sie allerdings als der gemeinschaftliche Ausdruck einer Reihe von Thatsachen zu betrachten und erlangt dann wirklich den Rang, die hohe wissenschaftliche Würde einer *Theorie*.

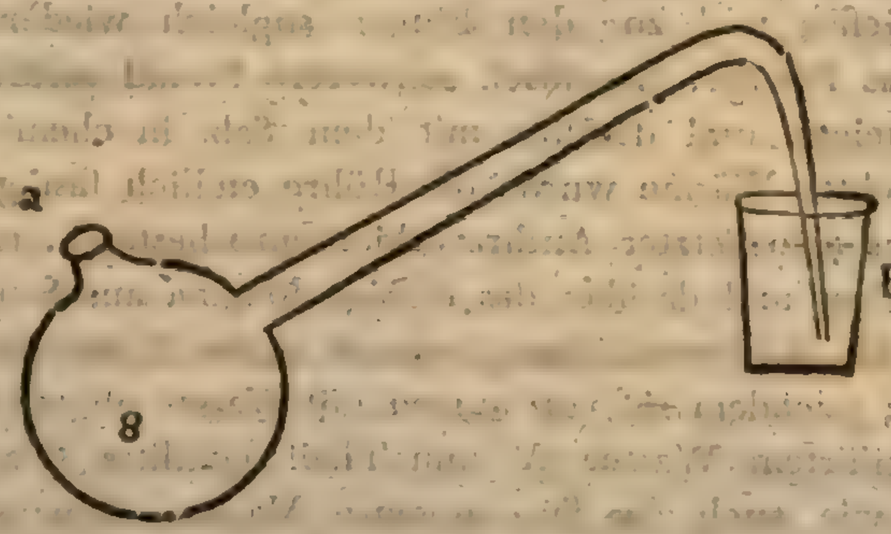
§. 18.

Versuche um das Bestandtheilverhältnifs der Anthrazothionsäure auszumitteln.

In einer Glashütte habe ich gelegenheitlich kleine mit gebogenen Röhren versehene Retorten von der Gestalt der Fig. x aus einem Stück aus Glas blasen lassen, die sich mit Vortheil bei chemischen im Kleinen angestellten Versuchen benutzen lassen. Durch die Mündung a brachte ich in x eine Portion anthrazothionsaures Kali im krystallisirten Zustande, und übergos es mit concentrirtem flüssigen Chlorin. Unmittelbar darauf wurde die Mündung a verstopft und das Ende der gebogenen Röhre in ein mit Kalkwasser gefülltes Gefäfs b gebracht. Die chemische Wirkung trat bald ein und wurde, mittelst unter x angebrachter Hitze, beschleunigt. Aufbrausen und starker Schwefelniederschlag in x, mit gleichzeitiger Entwickelung von Luftblasen und beträchtlicher Trübung des Kalkwassers in b waren die sichtbaren Phänomene *). Als die Flüssigkeit einige Zeit bis zum Sieden erhitzt und die chemische Wirkung vorüber war, sammelte ich den in x gebildeten Schwefelpräcipitat aufs sorgfältigste auf einem Filter, dessen Gewicht ich kannte. Nach mehrmaligem Aussüfsen desselben mit Wasser und nachdem er mehrere Tage in der Sommertemperatur, zuletzt aber auf einem erwärmten Teller (auf dem ich das den Präcipitat enthaltene Filter ausgebreitet legte) getrocknet worden war, fand sich das Gewicht des Filters genau um 2 Gran vermehrt. Es war reiner *gelber Schwefel*, an seinen bekannten Eigenschaften leicht erkennbar. Die gesammelte durchfiltrirte Flüssigkeit enthielt aber noch während dem chemischen Procefs gebildete Schwefelsäure; denn salzsaure Barytlösung gab damit einen Präcipitat von schwefelsaurem Baryt, der gesammelt, ausgesüfst, getrocknet und in einem Uhrglase über den *Guyton*'schen Lampenapparat bis zum Glühen gebracht 4,1 Gran wog. Hiezu rechne ich

*) Das Gefäfs, welches das Kalkwasser enthält, mufs möglich hoch und mit Kalkwasser gefüllt seyn, die krumm gebogene Glasröhre aber am Ende ziemlich enge auslaufen, um die entweichende Kohlensäure mit dem Kalkwasser, so sehr als möglich, in Berührung zu bringen.

noch $\frac{1}{10}$ Gran des Präcipitats, der auf dem Filter zurückgeblieben war; denn das Gewicht desselben war noch ein wenig mehr als um $\frac{1}{10}$ Gr. vermehrt worden, wovon aber noch die Feuchtigkeit abzurechnen ist, so dafs das Gewicht des erhaltenen wasserfreien schwefelsauren Baryts = 4,2 Gr. anzunehmen ist. Diese sind aber ein Aequivalent von 0,57 Gran Schwefel; folglich ist die aus der zersetzten Anthrazothionsäure ausgeschiedene bis jetzt gefundene Menge Schwefel = 2 Gr. + 0,57 Gran = 2,57 Gran.



§. 19.

Der in b im Kalkwasser erzeugte Niederschlag auf dieselbe Weise gesammelt, ausgesüfst, scharf getrocknet und gewogen, wog = 2,85 Gran. Verdünnte Essigsäure löste ihn unter Aufbrausen, indem sich Kohlensäure gasförmig entband. Es blieb aber noch eine höchst geringe Menge eines weifsen Pulvers zurück, das sich nach dem Aussüfsen und Trocknen nicht mehr wiegen liefs. Ein Tropfen Schwefelsäure entwickelte daraus deutlich den Geruch nach schwefeliger Säure. Es hatte sich also zugleich mit dem Carbonat ein wenig Kalksülfit gebildet, indem schwefelige Säure mit übergegangen war. Die Essigsäure und die Aussüfswasser mufsten einen Theil dieses Sülfites weggespült haben. Ich irre daher wohl nicht, besonders da es mit der weiter unten folgenden stöchiometrischen Berechnung besser stimmt, wenn ich für das Gewicht des gebildeten Kalksülfits = 0,11 Gr. rechne, welche von dem Gewicht des Kalkcarbonats abgezogen für das Letztere = 2,85 Gran — 0,11 Gran = 2,74 Gr. zurücklassen. Nun sind aber 0,11 Gr. schwefeligsaurer Kalk ein Aequivalent von beinahe 0,03 Gr. Schwefel und diese zu der im vorigen §. gefundenen Schwefelmenge addirt geben = 2,57 Gr. + 0,03 Gr. = 2,6 Gran Schwefel. Ferner sind die erhaltenen 2,74 Gr. kohlensaurer Kalk ein Aequivalent von 0,328 Gr. Kohlenstoff. *Folglich mufs in der Anthrazothionsäure die Schwefelmenge sich zu der Kohlenstoffmenge verhalten wie* 2,6 *des Ersteren: zu* 0,328 *des Letzteren*, welches Verhältnifs aufzufinden, Zweck des unternommenen Versuchs war.

§. 20.

In einer an ihrem unteren Ende hermetisch geschlossenen Glasröhre schüttete ich ein wenig krystallisirtes trockenes Kaliantlirazothionat und füllte sie nun sorgfältig bis auf einen kleinen Rest mit Quecksilber dergestalt, dafs das Salz vom Boden der ziemlich engen Röhre vermöge der Friction am Hinaufsteigen verhindert wurde. Durch Schütteln und stellweise angebrachte Wärme brachte ich es endlich dahin, dafs in der Röhre keine Spur einer Luftblase zurückblieb. Nun füllte ich den rückständigen Raum der Röhre genau mit concentrirter Vitriolsäure, schlofs die Mündung mit einem Finger, tauchte sie umgekehrt in ein mit Quecksilber angefülltes Gefäfs und zog den Finger sogleich wieder weg. Das Vitriolöl mufste natürlich, durch das flüssige, specifisch schwerere Metall verdrängt, in den oberen Theil der Röhre hinaufsteigen und daselbst mit dem Salz in chemische Wirkung treten. Mittelst äusserlich angebrachter Wärme wurde die Röhre endlich fast ganz mit entwickeltem Gas, das gröfstentheils aus unzersetzter Anthrazothionsäure bestand, angefüllt, so dafs nur noch ein Tropfen Quecksilber und darüber das flüssige Magma aus Säure und Salz darin zurückblieb. Jetzt wurde die Röhrenmündung wieder unter Quecksilber geschlossen, die Röhre hinausgezogen und, nachdem sie von aussen mit Wasser abgespült und gereinigt worden war, in ein mit destillirtem Wasser A zum Theil gefülltes Glas gebracht, um den kleinen Quecksilberrest, wie auch das flüssige saure Magma, hinaus, dagegen aber das Wasser hineintreten zu lassen. Nachdem dieses geschehen, wurde die Röhre mit geschlossener Mündung endlich in Kalkwasser gebracht und darin offen gelassen. Das Kalkwasser stieg nun nach und nach sichtbarlich in die Röhre hinauf, indem es allmählich *getrübt* wurde, und durch Schütteln brachte ich es endlich dahin, dafs es sie in Zeit von 15 Minuten *vollkommen ausfullte, so dafs auch nicht eine Spur einer Gasblase (die hier Stickgas hätte seyn können) zurückblieb.* Der im Kalkwasser erzeugte Niederschlag bestand aus kohlensaurem und schwefeligsaurem Kalk; es hatte aber auch unzersetzte Anthrazothionsäure absorbirt und gab mit Eisenoxidlösung eine gelbrothe Farbe. Das Wasser A enthielt nicht nur freie Schwefelsäure und eine Menge *ausgeschiedenen Schwefel*, sondern auch *schwefelsaures Ammoniak;* denn erwärmte, bis zum Ueberschufs zugefügte, concentrirte, kaustische Lauge trieb daraus einen *starken Ammoniakdampf* aus. Dieser Versuch, mehrmals wiederholt, gab stets aufs genaueste dasselbe Resultat. Er beweist offenbar, *dafs die Anthrazothionsäure entweder Ammoniak als solches enthält, oder dafs wenigstens der Wasserstoff und Stickstoff genau in der zur gegenseitigen Ausgleichung, d. h. zur Ammoniakbildung, erforderlichen Portionen darin enthalten sind.* (Man v. §. 8.).

§. 21.

Umsonst habe ich mich bemühet auf einem ähnlichen Zersetzungswege den Stickstoff in Gasform vollständig aus der Anthrazothionsäure auszuscheiden. Wenn ich das Kupferanthrazothionhydrat mit chlorinsaurem Kali vermengt in die Röhre brachte und dann *Salzsäure* hinaufsteigen liefs, so erhielt ich zwar aus 1 Gran des Hydrats, nachdem die übrigen

Gasarten absorbirt worden waren, bei der gewöhnlichen Temperatur und einer Barometerhöhe von 28 Zoll, so viel Stickgas als 18,5 Gr. Wasser Raum einnehmen. Es fand sich aber in der flüssigen rückständigen Säure noch salzsaures Ammoniak und durch Rechnung fand ich, verglichen mit der gleich folgenden stöchiometrischen Construction, dafs nur $\frac{1}{3}$ des in der Säure vorhandenen Stickstoffs entwickelt worden war. Im Voltaischen Eudiometer würde sich freilich am *leichtesten* und *sichersten* das Bestandtheilverhältnifs der Säure bestimmen lassen. Dazu ist nicht nur ein bequemer Quecksilberapparat, sonderu auch ein zum Quecksilberbade eingerichtetes Eudiometer erforderlich und da ich keins von beiden besitze, so mufste ich einen anderen weit *mühsameren*, aber doch nicht *minder genauen*, Berechnungsweg einschlagen.

§. 22.

Wir haben nun zwei Thatsachen gefunden, die zur Berechnung des Bestandtheilverhältnisses der Anthrazothionsäure von Wichtigkeit sind, nämlich das Verhältnifs des Schwefels zum Kohlenstoff §. 19. und das Verhältnifs des Stickstoffs zum Wasserstoff §. 20. Um nun das Verhältnifs eines der beiden erstgenannten Körper zu einem der beiden letztgenannten zu erforschen, womit zugleich das Verhältnifs aller vier Bestandtheile unter einander, folglich die Analyse selbst gegeben wäre, ist nur noch nöthig die *absolute Menge* eines der vier Bestandtheile in einer *gegebenen Menge* Anthrazothionsäure aufzufinden. Hiezu wählte ich den Schwefel, dessen Gewichtsmenge, wenn er in Schwefelsäure umgewandelt worden ist, sich am sichersten bestimmen läfst. *Porrett* hat zwar schon die Schwefelmenge in der Anthrazothionsäure angegeben, da aber meine aus *Porrets* Angaben und meinen eigenen Beobachtungen abgeleitete Analyse des Kupferanthrazothionhydrats (welches er zur Berechnung des Schwefelgehalts der Säure anwandte Schweiggers J. Bd. XVII. p. 284.) *nicht* mit der *Porrett*'schen stimmt, so hielt ich es für nothwendig, *Porrets* Versuch abgeändert zu wiederholen.

§. 23.

Fünf Gran des, aus *essigsaurem* Kupferoxid und einer Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol bereiteten, *weifsen* Kupferanthrazothionhydrats, nachdem es in einer Wärme mehrere Tage getrocknet worden, die nicht stark genug war, um seine Farbe zu verändern, wurden mit 25 Gr. chlorinsaurem Kali vorsichtig zusammengerieben und in einem Kelchglase mit concentrirter *Salzsäure*, die salzsauren Baryt bis zur Sättigung gelöst enthielt, übergossen. Das Glas wurde mit einer Glasplatte bedeckt, um die Verspritzung zu verhindern, und so lange gewartet, bis die chemische mit starker Wärmeentbindung begleitete Wirkung vorüber war. Jetzt fügte ich noch salzsauren Baryt bis zum *Ueberschufs* und noch etwas chlorinsaures Kali hinzu, und liefs die Flüssigkeit eine Weile sieden, um, wenn ja etwas Schwefel der Oxidation entgangen wäre, diesen in Schwefelsäure und schwefelsauren Baryt umzuwandeln. Während dem ganzen Procefs entwickelte sich durchaus kein Geruch nach schwefeliger Säure, wohl aber ein sehr starker nach Chlorin, das im Uebermaafs

sich bildete. Der wohl ausgesüfste, sorgfältig gesammelte, und über dem *Guyton*'schen Lampenapparat in einem Uhrglase durchgeglühte Niederschlag von *schwefelsaurem Baryt* wog 7,9 Gran. Da aber auf dem Filter noch ein kleiner Rückstand geblieben war, der $\frac{1}{3}$ Gr. wog, so ist das Gewicht des aus 5 Gr. Kupferanthrazothionhydrat erhaltenen *schwefelsauren Baryts* = 8,1 Gran, welches dem *Porrett*'schen Resultat (a. a. O. p. 284.) *ziemlich* nahe kommt.

Da nun, wie wir oben §. 16. gefunden haben, 1,510 Gr. Anthrazothionsäure zur Hervorbringung von 4,58 Gr. Kupferanthrazothionhydrat erforderlich sind, so müssen verhältnifsmäfsig 5 Gran desselben Hydrats zu ihrer Bildung 1,65 Gr. der Säure fordern. Nun sind 8,1 Gran schwefelsaurer Baryt ein Aequivalent von = 1,11 Schwefel. Folglich sind in 100 Theilen der Säure dem Gewicht nach 67,3 Theile Schwefel enthalten, welches mit der *Porrett*'schen Bestimmung (nach welcher die Anthrazothionsäure $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Schwefel enthält) nahe übereinkömmt.

§. 24.

Stöchiometrische Berechnung.

Hiemit wäre nun also auch das dritte Factum gefunden, welches, um die Synthese der Säure stöchiometrisch zu construiren, erforderlich war §. 22. Aus diesen drei Datis — nämlich 1) dafs sich in der Säure die Schwefelmenge zur Kohlenstoffmenge verhält wie 2,6 des Ersteren zu 0,328 des Letzteren §. 18. und 19.; 2) dafs Stickstoff und Wasserstoff sich genau in der zur Ammoniakbildung erforderlichen Proportion darin befinden §. 20.; und 3) dafs die Säure 67,3 Procent Schwefel enthält; — ist es nun leicht die Synthese, mithin die Analyse, dieser Substanz stöchiometrisch zu berechnen. In 100 Gewichtstheilen Anthrazothionsäure sind 67,3 Gewichtstheile *Schwefel* enthalten. Der Rest = 100 — 67,3 = 32,7 enthält die drei übrigen Bestandtheile der Säure und zwar mufs die Menge Kohlenstoff so viel betragen, dafs diese Menge sich zu 67,3 Schwefel verhält wie 0,328 zu 2,6. Nun ist 2,6 : 0,328 = 67,3 : 8,49, worfür ich kürzer 8,5 setzte. Also ist die gefundene Gewichtsmenge *Kohlenstoff* = 8,5. Endlich mufs der neue Rest, nämlich 32,7 — 8,5 = 24,2 aus *Stickstoff* und *Wasserstoff* genau in dem zu *Ammoniakbildung* erforderlichen Verhältnifs bestehen. Da nun nach *Wollastons* Aequivalententafel 21,52 Ammoniak 17,54 Stickstoff enthalten, so müssen 24,2 *Ammoniak* = 19,7 *Stickstoff* und 4,5 *Wasserstoff* in sich schliefsen.

Demnach besteht die Anthrazothionsäure:

in Hunderttheilen aus	67,3	Schwefel
	8,5	Kohlenstoff
	19,7	Stickstoff
	4,5	Wasserstoff
	100,0	

oder nach atomist. Vorstellung 3 Atome Schwefel = 60,00
1 — Kohle = 7,54
1 — Stickstoff = 17,54
3 — Wasserst. = 3,98
89,06

§. 25.

Man kann diese Säure entweder als aus *Schwefelkohle* (= 3 Atome Schwefel + 1 Atom Kohle) und *Ammoniak* (= 3 At. Wasserstoff + 1 At. Stickstoff), oder auch als aus *Schwefelwasserstoff* (= 3 At. Schwefel + 3 At. Wasserstoff) und *Kohlenstickstoff* (1 At. Kohlenstoff + 1 At. Stickstoff) zusammengesetzt betrachten. Nur mufs man *nicht* unter *diesem Kohlenstickstoff* das *Cyanogen* verstehen; denn *dieses* enthält *doppelt so viel Kohle* als *jenes* und man könnte das Cyanogen, zum Unterschiede und wegen des gröfsern (doppelten) Kohlenstoffgehalts, *gekohlten* Kohlenstickstoff nennen. Der von *Fourcroy* beobachtete Kohlenstickstoff möchte wohl aus 1 At. Kohlenstoff und 1 Atom oder 2 Atomen Stickstoff bestanden haben, Annales de Chimie XI. 45. Aus dieser Berechnung des Bestandtheilverhältnifses der Anthrazothionsäure läfst sich auch schliefsen, dafs in allen Versuchen *Porretts*, in welchen er Blaustoff oder Blausäure mit Schwefelwasserstoff und Kali in Reaction setzte, die *Hälfte* des im *Blaustoff* enthaltenen *Kohlenstoffs*, während er sich mit dem Schwefelwasserstoffgas zu Anthrazothionsäure verband, (entweder als kohlensaures Gas oder als Kohlenwasserstoffgas, oder sonst auf irgend eine Art) *ausgeschieden*, oder in eine *andere Verbindung eingegangen* seyn mufste. Dieser Gegenstand verdient künftig genauer untersucht zu werden. Es ist übrigens leicht einzusehen, dafs sich, wenn die Anthrazothionsäure durch *oxidirende* Mittel *zersetzt* wird, *nicht leicht* weder *Blausäure* noch *Blaustoff* bilden kann, weil die *Oxidation zuerst* den *Kohlenstoff* (als *oxidabler*) als den *Stickstoff* treffen, folglich das Verhältnifs des Ersteren zu Letzterem noch *mehr verringert* werden mufs.

§. 26.

Wir wollen nun die Wahrheit der in §. 15. zwar aus richtigen Thatsachen mit *Wahrscheinlichkeit* abgeleiteten, aber doch noch immer *willkührlichen* Annahme (dafs nämlich der Wasserstoff der Anthrazothionsäure, wenn sie mit dem gelösten Kupferoxid das Anthrazothionhydrat dieses Metalls bildet, dem Kupfer*oxid* nur $\frac{4}{5}$ seines Sauerstoffs raube, während der Rest $\frac{1}{5}$ desselben sich mit dem nothwendig zuzufügenden desoxidirenden Zwischenmittel verbinde), dadurch prüfen, dafs wir das Bestandtheilverhältnifs der Anthrazothionsäure, *mit Zugrundlegung dieser Annahme*, stöchiometrisch berechnen und das Resultat der Rechnung mit dem obigen §. 24. vergleichen. Als wir das Bestandtheilverhältnifs des Kupferanthrazothionhydrats berechneten, fanden wir §. 16. und 17., dafs 1,51 Anthrazothionsäure, *der erwähnten Annahme zufolge*, = 0,067 ... Wasserstoff in sich schliefsen.

Ich habe dort die Zahlen der vierten Bruchstelle ganz und die der dritten, wo es die leichtere Uebersicht der Rechnung forderte, um eine bis zwei Einheiten vernachlässigt. Eigentlich aber müssen 1,51 Anthrazothionsäure 0,0678 Wasserstoff enthalten, denn 10 Sauerstoff nehmen 1,325 Wasserstoff auf; folglich müssen 0,512 Sauerstoff (nämlich $\frac{4}{5} \times 0{,}64 = 0{,}512$) vom Wasserstoff 0,0678 aufnehmen. Demnach enthalten 1,51 Anthrazothionsäure eigentlich = 0,0678 Wasserstoff; folglich 100 Gewichtstheile der Säure = 4,49 Gewichtstheile Wasserstoff, welches von dem auf einem ganz anderen Wege erhaltenen Resultat §. 24. nur um ein Hunderttheilchen abweicht. Diese grofse Uebereinstimmung läfst in der That an der Wahrheit der so eben erwähnten Annahme gar nicht mehr zweifeln. Führt man nun die Rechnung nach den in §. 24. enthaltenen Datis weiter durch, so findet man für die übrigen Bestandtheile, für die dieselben Data gelten; auch ganz oder doch fast ganz dieselben Zahlen. Uebrigens wird auch die *Existenz* des *Anthrazothion*, wenigstens in *Verbindung* mit leicht reducirbaren *Metallen*, durch die Uebereinstimmung beider Rechnungen *ausser allen Zweifel* gesetzt.

§. 27.

Bestandtheilverhältnifs der Anthrazothionsäure nach der Volumtheorie stöchiometrisch berechnet.

Um das Elementarverhältnifs unserer Säure in die *Volumtheorie* überzutragen, welche vorzüglich geeignet scheint über die Zusammensetzung der Körper eine *deutliche*, von *hypothetischen* Annahmen möglichst *freie* Vorstellung zu gewähren, wird es nicht überflüssig seyn folgende Betrachtungen als Einleitung vorangehen zu lassen.

Der Volumtheorie liegt die Idee zum Grunde, dafs sich die Körper in *Dampfgestalt* und zwar in *einfachen* Verhältnissen untereinander verbinden. Wird nun das Gewicht eines *bestimmten Volumen* atmospärischer Luft bei 0° R. und einer Barometerhöhe von 28 Zoll = 1,000 gesetzt und werden die *absoluten* Gewichte eines *gleichen* Volumen aller übrigen Körper im *Dampfzustande* unter denselben Bedingungen erforscht, so zeigen diese absoluten Gewichte zugleich das *specifische* Gewicht jedes einzelnen Körpers, rücksichtlich auf das zur *Einheit* angenommene Gewicht der *atmosphärischen Luft*. Das specifische Gewicht permanent elastischer Gasarten kann man auf die bekannte Weise, durch unmittelbares Wiegen eines bestimmten Raumes derselben, mit Berücksichtigung der Temperatur und Barometerhöhe, erfahren. Um aber das specifische Gewicht = x einer Substanz im *dampfförmigen* Zustande kennen zu lernen, die für sich *allein* diesen Zustand *nicht* anzunehmen fähig ist, mufs man vor allen Dingen das specifische Gewicht = A einer *gasförmigen Verbindung* dieser Substanz mit einem *anderen gasförmigen* Körper zu erfahren suchen, von von welchem letzteren das specifische Gewicht = B schon *bekannt* ist. Ferner mufs man die *Zahl* der *Raumtheile* des einen und des andern Körpers wissen, welche erforderlich sind, um 1 Raumtheil des *zusammengesetzten* Körpers, dessen specifisches Gewicht = A ist, zu bilden. Es sey a = der Zahl der Raumtheile desjenigen Körpers, dessen specifisches

Gewicht ($= x$) man sucht, und $b =$ der Zahl der Raumtheile desjenigen Körpers dessen specifisches Gewicht $= A$ man schon weifs; es ist alsdann leicht einzusehen, dafs $ax = A - bB$; folglich $x = \frac{A - bB}{a}$.

§. 28.

Ein paar Beispiele können zur Erläuterung dienen. Aus *Davy's* und *Gay-Lussac's* Versuchen ist es bekannt, dafs Wasserstoffgas und Sauerstoffgas *ihr Volumen nicht verändern*, wenn sie sich mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff oder zu schwefeligsaurem Gas verbinden. Man kann daher mit Wahrscheinlichkeit und den einfachen Mischungsgesetzen zufolge annehmen, dafs von dem Schwefel im *Dampfzustande ein* Raumtheil sich mit *einem* Raumtheil Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas verbinde, und dafs diese *zwei* Raumtheile sich in beiden Fällen zu *einem einzigen* Raumtheil *verdichten*. Unserer Formel gemäfs mufs also in diesem Fall, wo $a = 1$ und $b = 1$, das specifische Gewicht eines Raumtheils *Schwefeldampf* $= x = \frac{A. - 1. B}{1} = A - B$ seyn. Nach *Thomson* ist das spec. Gewicht A des Schwefelwasserstoffgases $= 1{,}777$, und das spec. Gewicht B des Wasserstoffgases $= 0{,}073$. Die *Differenz* $A - B$ mufs also das spec. Gewicht eines Raumtheils Schwefeldampf ausdrücken $= 1{,}177 - 0{,}073 = 1{,}104$.

Wir wollen nun das Gewicht des Schwefeldampfs aus dem schwefelsauren Gas ableiten und es mit dem so eben erhaltenen vergleichen. Das spec. Gewicht des schwefeligsauren Gases ist nach *Thomson* (Schweig. J. B. XI. p. 57.) $= 2{,}193$; das des Sauerstoffgases $= 1{,}103$; folglich wiegt nach dieser Bestimmung ein Raumtheil Schwefeldampf $= 2{,}193 - 1{,}103 = 1{,}090$, welches von dem ersteren Resultat nur um ungefähr $\frac{1}{100}$ differirt. Als mittlere runde Zahl setze ich daher für das Gewicht eines Raumtheils Schwefeldampf $= 1{,}100$.

§. 29.

Das spec. Gewicht des kohlensauren Gases ist $= 1{,}519$; hievon dasjenige des Sauerstoffgases $= 1{,}103$ abgezogen, giebt das spec. Gewicht eines Raumtheils *Kohlenstoffdampf* $= 1{,}519 - 1{,}103 = 0{,}416$. Ich setze als bekannt voraus, dafs das Sauerstoffgas bei einer Umwandlung zu kohlensaurem Gas (wenn nämlich Kohle darin verbrennt) sein Volumen auch *nicht* verändert.

Man erhält fast dieselbe Zahl, wenn man die Rechnung aus dem spec. Gewicht und den Bestandtheilen des *ölbildenden* Gas (gekohltem Kohlenwasserstoffgas) ableitet. Dieses Gas verlangt zu seiner vollkommenen Verbrennung das *Dreifache* seines eigenen Raumes Sauerstoffgas und giebt damit zwei Raumtheile kohlensaures Gas. Folglich mufs 1 Raumtheil des ölbildenden Gases aus 2 Raumtheilen Kohlenstoffdampf und 2 Raumtheilen Wasserstoffgas, alle 4 Raumtheile zu einem einzigen Raumtheil verdichtet, bestehen. In diesem

Fall ist a = 2 und b = 2; also $x = \frac{A - 2.B}{2}$. Nun ist das specifische Gewicht des ölbildenden Gases nach *Thomson* = 0,974 = A und das spec. Gewicht des Wasserstoffgases wie oben = 0,073 = B. Folglich wiegt ein Raumtheil Kohlenstoffdampf = x $= \frac{0,974 - 2 \times 0,073}{2} = \frac{0,828}{2} = 0,414$; welches von der ersteren Bestimmung nur um $\frac{1}{300}$ abweicht. *Th. v. Saussure* hat indefs das spec. Gewicht des ölbildenden Gases gröfser gefunden als es von *Thomson* angegeben worden; daher behalte ich die Zahl 0,416 als das spec. Gewicht eines Raumtheils Kohlenstoffdampf in der folgenden stöchiometrischen Construction bei.

§. 30.

Um nun endlich letztere nach Raumtheilen anzufertigen ist nur nöthig, dafs das Gewicht der anzunehmenden Zahl von Raumtheilen eines jeden Elements den oben §. 22. und 23. erwähnten *drei Datis* entspreche; nämlich 1) dem Verhältnifs des Schwefels zur Kohle = 2,6 : 0,328; 2) dem Verhältnifs des Stickstoffs zum Wasserstoff = 1 : 3 dem Raume nach; 3) dem Verhältnifs des Schwefels in der Anthrazothionsäure = 67,3 : 100. Diesen Bedingungen wird vollkommen Genüge geleistet, wenn wir die *Elemente* der *Anthrazothionsäure* auf folgende Weise nach *Raumtheilen* zusammenordnen. Sie besteht nämlich aus:

5 Raumtheilen Wasserstoff = 3 × 0,073 = 0,219
1 Raumth. Stickst. = 1 × 0,969 = 0,969
= 1,188 } = 2 Raumtheilen Ammoniak = 2 × 0,594 = 1,188

1 Rthl. Kohlenstoffdampf = 1 × 0,416 = 0,416
*) 3 Rthl. Schwefeldampf = = 3 × 1,00 = 3,300
= 3,716 **) } = 1 bis 2 Raumth. Schwefelkohlendampf = 3,716

4,904

*) *Vauquelin* fand, dafs die flüssige von *Lampadius* entdeckte Schwefelkohle aus 14 Kohle und 86 Schwefel zusammengesetzt sey. Man kann sie daher, nach stöchiometrischer Ansicht, als aus 1 Raumtheil Kohlenstoffdampf und 3 Raumtheilen Schwefeldampf bestehend betrachten. Dieſs giebt nach Gewichtstheilen berechnet = 11,2 Kohlenstoff und 88,8 Schwefel, welches von dem *Vauquelin*'schen Resultat nicht sehr abweicht.

**) Man könnte auch annehmen, dafs sich statt 1 Raumtheil, 2 Raumtheile Schwefelkohle mit 2 Raumtheilen Ammoniak zu Anthrazothionsäure chemisch verbinden, welches nicht eher ausgemacht werden kann, als bis man *genau* das spec. Gewicht des *imaginären* Schwefelkohlen-

Es wäre zu wünschen, dafs diejenigen Chemiker, die so glücklich sind, gute Apparate zu ihrer Disposition zu haben, das specifische Gewicht der wasserfreien gasförmigen Anthrazothionsäure genau erforschten. Dadurch würde man erst im Stande seyn, die *Verdichtung* der nächsten Bestandtheile (Schwefelkohle und Ammoniak) dieser Säure zu bestimmen. Falls sich nur *ein* Raumtheil Schwefelkohle mit *zwei* Raumtheilen Ammoniak zu *drei* Raumtheilen Anthrazothionsäure verbänden, das heifst, falls die nächsten Grundlagen der Säure gar *keine* Verdichtung bei ihrer gegenseitigen chemischen Verbindung erlitten, so würden drei Raumtheile der Säure = 4,904, folglich 1 Raumtheil = 1,634 wiegen.

Berechnet man aus dem *Gewicht* der hier zur Bildung der Anthrazothionsäure (obigen Datis zufolge §. 22. und 23.) angenommenen Raumtheile der Elemente das Gewichtsverhältnifs derselben in 100 Gewichtstheilen der Säure, so findet man, bis auf unbedeutende Abweichungen, in den Decimalen dieselben Zahlen wie wir sie oben §. 24. schon gefunden haben. Diese letztere Gewichtsbestimmung halte ich für die allergenaueste. Einhundert Gewichtstheile der Anthrazothionsäure bestehen nämlich aus:

Schwefel	=	67,29 Gewichtstheilen
Kohlenstoff	=	8,48 — — —
Stickstoff	=	19,76 — — —
Wasserstoff	=	4,47 — — —
Anthrazothionsäure	=	100,00 Gewichtstheile.

§. 31.

Diefs ist nun das erste, bis jetzt bekannte, sehr merkwürdige Beispiel einer *Säure*, die ein *Alkali*, oder doch wenigstens die *Elemente* desselben in der zu dessen *Bildung* genau *erforderlichen Proportion* §. 20., in sich, und wie es scheint, als *nächste Grundlage*, in sich schliefst.

Künftigen Untersuchungen steht es bevor zu lehren, ob nicht auch einige andere Säuren, die Uriasäure, Fettsäure, amniotische Säure etc., die noch nicht stöchiometrisch ana-

---

dampfs, bei derselben Temperatur = 0° R. und derselben Barometerhöhe = 28″ wie die übrigen Gase, erforscht. *Gay-Lussac* hat zwar durch bei der *Siedhitze des Wassers* angestellte Versuche das spec. Gewicht des Schwefelkohlendampfs = 2,670 gefunden. Es fragt sich aber, ob das auch das spec. Gewicht des *imaginären* Schwefelkohlendampfs bei 0° R. ist? Für den *Alkoholdampf* findet *Gay-Lussac* das spec. Gewicht = 1,500. Wenn man aber das Bestandtheilverhältnifs des *Alkohols*, wie es *Saussure* angegeben auf *Raumtheile* reducirt, so mufs derselbe aus 4 Raumtheilen Kohlenstoffdampf = 1,664; 1 Raumtheil Sauerstoffgas = 1,103; und 6 Raumtheilen Wasserstoffgas = 0,438; bestehen. Die Summe des Gewichts dieser eilf Raumtheile ist = 3,205. Wollte man nun das spec. Gewicht des Alkoholdampfs nach *Gay-Lussac* = 1,500 auch für den *imaginären* Alkoholdampf beim *Frostpunct* gelten lassen und darnach

lysirt sind, den forschenden Chemiker zu einer gleichen Folgerung zwingen. Die Urinsäure wenigstens giebt mit Chloringas behandelt allemal salzsaures Ammoniak und in ihr scheint folglich dieſs Alkali, mittelst *Kohlenstoff*, auf dieselbe Weise in eine Säure umgewandelt worden zu seyn, wie in der Anthrazothionsäure mittelst *Schwefelkohle*.

Berzelius nennt jeden Körper *Säure*, der im Kreise der Voltaischen Säule zum positiven Pol, und eben so nennt er jeden Körper *Base*, der zum negativen Pol der Säule übergeht. Es ist aber leicht einzusehen, daſs es keine *Säure* geben kann, die nicht gegen eine andere noch *stärkere* Säure *electropositiv*, und eben so keine *Base*, die nicht gegen eine andere *kräftiger wirkende electronegativ*, werden müſste. Wenn also dergleichen Verbindungen der Batterie ausgesetzt werden würden, so müſste die *schwächere* Säure einer *Doppelsäure* zum *negativen* Pol, gleich einer Base, und die *schwächere* Base einer *Doppelbase* zum *positiven* Pol, gleich einer Säure, übergehen. Stickstoff, Jodin, Schwefel, verhalten sich bald wie Säuren, bald wie Basen. Nach jener Ansicht gäbe es also gar keine *bestimmte* Säure, auſser *Sauerstoff* dem *allerelectronegativsten*, und gar keine *bestimmte* Base, auſser *Wasserstoff* dem *allerelectropositivsten* Körper. Nun ist aber weder der Sauerstoff an sich *sauer*, noch der Wasserstoff an sich *basisch* oder *alkalisch*. Jene Erklärung zwingt uns folglich nur *einen* Körper als *absolute* Säure zu betrachten, der durchaus *nicht sauer* ist, den Sauerstoff, und nur *einen* Körper als *absolute* Base, *absolutes* Alkali, zu betrachten, der durchaus *nicht alkalisch* ist. Auf der anderen Seite zwingt sie uns Substanzen, die die *ausgezeichnetesten* Eigenschaften der *Säuren* und *Alkalien* haben, den *sauren* und *alkalischen Geschmack*, das Röthen und Grünen der blauen Pflanzensäfte etc., als *keine* Säuren, *keine* Alkalien anzusehen. — Den Begriff von *Säure* mit dem von *electronegativ*, ferner den Begriff von *Alkali* mit dem von *electropositiv synonym* stellen, das heiſst in der That der Sprache Abbruch thun und Vorstellungen, die man, um sie deutlicher zu fassen, *von einander sondern muſs*, mit einander *verwirren*. — Diesen Anomalieen glaube ich in meiner Erklärung des Begriffs von *Säure* und *Alkali*, die ich schon

---

die Verdichtung der 11 Raumtheile bestimmen, so könnte sie *nicht* nach *ganzen* Zahlen Statt finden; sie könnte z. B. nicht das *fünffache* des ganzen Volumen seyn, sondern sie müſste das 5,14... fache betragen, und folglich müſsten die 11 Raumtheile sich zu $\frac{11}{5,14..} = 2,136$ Raumtheile verdichten; denn 2,136 Raumtheile würden 3,205 wiegen, folglich 1 Raumtheil = 1500. Die Annahme einer 5,14.... fachen Verbindung stimmt aber nicht mit den bisher beobachteten *einfachen Verdichtungen*. Folglich können die *Gay-Lussac*'schen Gewichtsbestimmungen der Dämpfe des Alkohols, der Schwefelkohle etc., *nicht* als spec. Gewicht der *imaginären* Dämpfe dieser Flüssigkeiten beim *Forstpunct gelten*. — Vielleicht würde man indessen die letzteren genau erhalten, wenn man irgend ein Gas, dessen spec. Gewicht bekannt ist, mit den zu prüfenden Dämpfen beim *Frostpuncte* bis zur Sättigung anschwängerte und von dem Gewicht dieses Gemisches das bekannte Gewicht des Gases subtrahirte. M. v. *Haüy* Traité de Phys. T. I. p. 181 u. f. seconde edit.

vor *vier* Jahren (Schweig. J. B. IX. p. 331.) gegeben, ausgewichen zu seyn. Nach meiner Ansicht ist *Säure ein Körper, der, in Wasser gelöst, mit demselben eine solche electrochesche Spannung eingeht, wie der positive Pol der Batterie; Alkali ist dagegen ein Körper, der, in Wasser gelöst, mit diesem eine electrochemische Spannung hat, wie der negative Pol der Batterie mit derselben Flüssigkeit.* Zufolge dieser Erklärung ist man nicht gezwungen den Stickstoff, den Schwefel, das Jodin, weder relativ für eine Säure noch relativ für ein Alkali zu erklären; denn sie mögen immerhin in gewissen Verbindungen bald mit dem positiven, bald mit dem negativen Pol der Batterie electrochemische Spannungen eingehen, gerade wie diese Pole mit dem Wasser, so gehen dennoch die erwähnten Substanzen (Stickstoff, Schwefel, Jodin) *keine* solche Spannnng *mit dem Wasser selbst* ein, sondern scheinen sich vielmehr *indifferent* damit zu verhalten. Das Wasser zeigt bekanntlich am + Pol alle Eigenschaften einer Säure; es röthet blaue Pflanzensäfte, oxidirt Metalle, hindert (neutralisirt) die Wirkungen der Alkalien. Am — Pol zeigt es dagegen alle Eigenschaften eines Alkali; es präcipitirt die in Säuren gelösten Basen, grünt blaue Pflanzensäfte, hindert (neutralisirt) die Wirkungen der Säuren. Es versteht sich übrigens, dafs diese Wirkungen im *reinen* Wasser *nur so lange* dauern können, als es der electrochemischen Einwirkung (der Batterie) ausgesetzt ist (M. v. *Davy's* Beob. Schweig. J. B. IV. p. 314.). — Demnach kann man auch einigermaafsen begreifen, wie ein Alkali (Ammoniak) oder dessen Elemente, durch den Beitritt eines anderen Körpers (Schwefelkohle), seinen *electrochemischen Standpunct so sehr verändert* (in Beziehung auf Wasser), dafs es sogar alle Eigenschaften einer Säure annimmt; denn ein Metall, z. B. das Quecksilber, kann durch den Beitritt selbst einer sehr geringen Menge, eines anderen Metalls, seinen electrischen Standpunct ungeheuer verändern (*Ritters* System) *).

*) Beiläufig mufs ich anführen, dafs Mehrere der von mir ersonnenen electrochemischen Ansichten von berühmten Männern benutzt und sogar zur Grundlage ganzer Systeme gedient haben, ohne dafs sie mir das Verdienst des ersten Auffassens dieser Ansichten zuerkennen. So z. B. hat gewifs niemand *vor* mir das Licht, das sich während der Verbrennung entwickelt, aus der Verbindung von + E und — E der in chemischer Wirkung tretenden Körper abgeleitet, wie ich es schon 1807. An. d. Chim. T. 63. p. 34. bestimmt gethan habe. Dort habe ich auch p. 24. gezeigt, *warum* die bei chemischer Wirkung frei werdende Electricität *nicht* am *Electrometer* sichtbar darzustellen ist. Die galvanische Wasserzersetzung — ein verzweifeltes Problem, das *Monge, Berthollet, Davy, Berzelius* umsonst zu erklären bemüht gewesen sind (m s. *Haüy* Traité du Physique T. II. p. 51., ferner Essai de Stat. chim. T. I. p. 216. u. a. die Wasserzersetzung betreffende Acten) — habe ich im Jahr 1805. (zu Ende desselben) dergestalt erklärt und darüber eine *Theorie* geliefert, die eine sehr ausgebreitete Anwendung auf alle analoge galvanische Phänomene findet, dafs *seit dieser Zeit* die Sache allgemein als abgethan betrachtet wird. Meine Theorie des Phänomens befindet sich in den Ann. d. Chim. T. 58. p 54 Es mufs mich daher wundern, wenn *Berzelius* in seinem trefflichen Werk betit. „Elemente der

§. 32.

Die Zahl, mit welcher die Anthrazothionsäure in der *Wollaston*'schen stöchiometrischen Scalo zu bezeichnen ist, findet man, wenn man die Säuremenge berechnet, welche so viel Wasserstoff enthält, als zur Sättigung von 10 Sauerstoff erforderlich ist. Nun nehmen 10,000 Sauerstoff 1,527 Wasserstoff auf, und in 49,04 Anthrazothionsäure sind 2,19

Chemie" bei der Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung ganz genau meine Theorie anwendet, ohne den Verfasser derselben zu nennen, welches er doch sonst bei jeder anderen Gelegenheit thut. In meinem ersten Aufsatz a. a. O. T. 58. habe ich angenommen, das Wasser bestehe aus einem Atome Sauerstoff, und folgende Figur zur Erläuterung gegeben p. — + — + — + n. In meinem zweiten Aufsatz T. 63. meinte ich, man könne das Wasser auch als aus zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff zusammengesetzt betrachten und gab folgende Figur n h :h :h :h p. Die Figur, die *Berzelius* angiebt, ist von diesen beiden nur wenig verschieden, nämlich n p. Es ist aber leicht einzusehen, dafs diese letztere unrichtig ist; denn wenn die Richtung des Stroms von n nach p oder umgekehrt geht und das Wasser nur aus 2 Atomen besteht, so kann sich die *Polarität* der Elementartheile des Wassers, welche den gegenseitigen Austausch vermittelt, nicht in einer dieser Richtung *perpendicular entgegengesetzten* Richtung einstellen, also nicht so, n ± ± ± ± p, sondern auf diese Art wie in meiner ersten Figur p — + — + — + n. Uebrigens ist die *Grundidee* dieselbe, nämlich der *gegenseitige* und *gleichzeitig* mit der Zersetzung eintretende *Wechsel* der *Elementartheile* des *Wassers*. — *Biot* in seinem Traité de Physique T. II. p. 508. nennt bei Gelegenheit der Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung, *weder mich, noch irgend einen anderen*, lehrt aber ganz genau die von mir gegebene Theorie und sagt: „Il ne s'est élevé à cet égard qu'une opinion, qui ait soutenu les regards de l'expérience." So vortheilhaft diefs Urtheil nun auch für meine Theorie ist, so könnte doch mancher, der mit der chemischen Literatur nicht genau bekannt ist, wähnen, die Opinion (wie sie *Biot* nennt) sey *auf einmal* bei *Biot* und allen übrigen Chemikern *gleichzeitig* entstanden und es sey Niemand bekannt, der sie *zuerst* gehabt hat. Ich sehe mich daher genöthigt, durch diese Note an das Publicum zu appelliren! — Es ist wohl nur einem *Mangel an Kenntnifs* der chemischen Literatur zuzuschreiben, wenn man sich so *unbestimmt* ausdrückt, wie es *Biot* in der erwähnten Stelle thut (m. vergleiche übrigens *Thenard* Traité de Chimie T. I. p. 104. und *Klaproth's* und *Wolf's* chem. Wörterbuch 1 Supplementbd. p. 692.).

Merkwürdig ist's, dafs ich der *Dalton*'schen Entdeckung, das Gewicht der Atome betreffend, damals, als ich über die galvanische Wasserzersetzung arbeitete, sehr nahe gewesen bin. Die 37. und 38. Figur in *Dalton's* System 2. Bd. Tab. I. sind ganz dieselben, die ich weit früher gegeben habe Ann. d. Chim. a. a. O. Ich gestehe aber, dafs mir der herrliche und verwegene Gedanke, das Gewicht der Atome zu den Zusammensetzungen der Körper relativ zu bestimmen *nicht* eingefallen ist.

Wasserstoff enthalten; folglich müssen 1,327 Wasserstoff in 29,71 der Säure befindlich seyn. Die Zahl 29,71 ist also die Aequivalentenzahl für die *Anthrazothionsäure*, und zieht man von dieser Zahl die des Wasserstoffs 1,32 ab, so bleibt als Aequivalentenzahl für das *Anthrazothion* = 28,39. — Künftigen Untersuchungen bleibt es vorbehalten, zu zeigen, ob nicht Anthrazothionsäure gebildet wird, wenn man *Lampadius*'sche Schwefelkohle mit *wasserfreien* Ammoniak in Dämpfen über rothglühendes Kali treibt.

VI.

Versuche über die Verbindung des Phosphors mit den Metallen und ihren Oxiden auf dem nassen Wege; nebst der Untersuchung eines Gas, welches durch eine besondere Zersetzung des Alkohols erzeugt wird,

von Theodor v. Grotthuſs.

Uebersetzt *) vom Prof. *Hildebrandt* in Erlangen.

§. 1.

Es ist bekannt, daſs die Oberfläche von Wasser, auf welches man Weingeist gieſst, der mit Phosphor in Digestion gestanden hat, im Dunkeln leuchtet. Man kann sich ein anderes auffallendes Schauspiel verschaffen, wenn man eine kleine Flasche zur Hälfte mit diesem Alkohol **) angefüllt, und sie dann in ein dunkles Mittel setzt, dessen Temperatur ungefähr 64° R. seyn mag ***). Ehe noch, das Sieden der Flüssigkeit anfängt, sieht man an der Mündung des Fläschchens eine Flamme erscheinen, welche bisweilen fünf bis sechs Zoll Höhe erreicht, aber nicht die Kraft hat, Körper, die ihrer Berührung dargeboten werden, zu erhitzen oder zu entzünden. Man darf sie dreist mit der Hand berühren, und diese lange darin halten, ohne Wärme zu empfinden. Diese Flamme stellt uns einen Mittelzustand zwischen einem bloſs leuchtenden (wie der des Phosphorstickgas ist) und einem brennenden Dunste dar, die nur durch die kleinere oder gröſsere Geschwindigkeit verschieden sind, mit der sie den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzen.

---

*) Expériences sur la combinaison du phosphore avec les metaux et leurs oxides par la voie humide, suivie de l'examen d'un gas provenant d'une decomposition particuliere de l'alcool, par *M. Theodore de Grotthuſs*. Annales de Chimie, T. LXIV. (dbr. 1807. No. 190. p. 19—48.

**) Im Orginal steht bald: *esprit de vin*, bald: *alcool*. Da aber von einer und derselben Flüssigkeit die Rede ist, so wird wohl immer Alkohol zu verstehen seyn, der auch um so mehr Phosphor auflöst, je vollkommener er von allem Wasser befreit ist. H.

***) Also etwa in die so stark geheizte Sandcapelle eines chemischen Ofens, oder die Vertiefung eines Stubenofens in einem finstern Zimmer. H.

§. 2.

Wird der *Phosphoralkohol* (l'alcool phosphoré) in Auflösungen des *Goldes*, des *Silbers*, des *Quecksilbers*, des *Kupfers* gegossen, so stellt er diese Metalle schnell her, und schlägt sie als wahre *Phosphormetalle* (Metalla phosphorata, Phosphures) nieder. Zwei Tropfen einer Auflösung von Silbersalpeter oder Quecksilbersalpeter, welche man in ein Trinkglas voll destillirten Wassers hat fallen lassen, werden in demselben durch einige Tropfen Phosphoralkohol sogleich entdeckt, indem diese darin einen dunkelfarbigen Niederschlag bewirken. Das Phosphorgold, welches man auf diese Weise gewinnt, sieht dem Goldpurpur des *Cassius* ziemlich ähnlich, ist jedoch davon durch eine dunklere Nüance verschieden, die mit der des Indigs *) einigermafsen übereinkommt. Setzt man es auf Porcellain der Flamme des Löthrohrs aus, so wird dieses sehr schön vergoldet, wobei sich ein nach Phosphor riechender Dunst entbindet. Die allgemeinen wesentlichen Charactere der andern Phosphormetalle sind: 1) sich in Salpetersäure aufzulösen, mit Entbindung von Salpetergas, wobei Phosphor unauflöslich zurückbleibt; 2) im Dunkeln einen schönen phosphorischen Schein zu geben, wenn man sie auf ein warmes Eisen wirft, und ein metallisches Häutchen zurück zu lassen **). Ihre specifischen Charactere sind sehr leicht zu bestimmen; durch das Metall, welches nach der Wirkung des Feuers zurückbleibt, oder nach der Auflösung in Salpetersäure aus dieser gefället werden kann. Die Bildung dieser Phosphormetalle kann man sich auf folgende Weise vorstellen: Der mit dem Phosphor geschwängerte Weingeist verläfst diesen, indem man ihn der Auflösung des einen oder des andern der vier genannten Metalle zusetzt, und vereinigt sich mit der Säure, welches die Erzeugung von Aether veranlafst. Das frei gewordene Metalloxid überläfst seinen Sauerstoff entweder an den Wasserstoff des Alkohols, oder an einen kleinen Theil des Phosphors, dessen gröfster Theil sich des hergestellten Metalles bemächtigt. Diese Erklärung ergiebt sich aus den Producten der Mischung beider Flüssigkeiten, nämlich des Phosphormetalls, welches sich niederschlägt, und des in der Flüssigkeit bleibenden Aethers, dessen geistiger Geruch augenblicklich merklich wird, sobald die Wirkung erfolgt ist.

§. 3.

Eine sehr sonderbare Erscheinung, welche man in diesem Versuche wahrnimmt, ist die schnelle *Hin*- und *Herbewegung*, von welcher die Metalltheilchen getrieben werden.

---

*) Wahrscheinlich derjenigen Farbe, welche eine schwefelsaure Indigobrühe durch Brechung des Lichtes giebt; denn durch Zurückstrahlung giebt sie ein reines Blau. II.

**) Dieses ist eine Eigenschaft solcher auf dem *nassen* Wege bereiteter Phosphormetalle, welche nicht blofs Phosphor, sondern *Phosphorwasserstoff* enthalten; hingegen auf dem trocknen Wege bereitete Phosphormetalle thun dieses nicht, sondern halten ihren Phosphor selbst in der Weifsglühehitze fest. Es ist auch jenes zurückbleibende Häutchen nicht blofses Metall, sondern Phosphormetall. II.

Wenn man z. E. einige Tropfen Phosphoralkohol in eine Goldauflösung giefst, die in einem etwas flachen Gefäfse enthalten ist, so erblickt man alsobald Ströme in der ganzen flüssigen Masse, und die Theilchen des hergestellten Metalls werden nach allen Richtungen fortgerissen; bald werden sie mit Heftigkeit gegen die Wände des Gefäfses geschleudert, bald scheint eine Schwungkraft sie zu nöthigen, sich um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt zu drehen, und diese Bewegungen geschehen allemahl mit einer so grossen Geschwindigkeit dafs das Auge sie kaum verfolgen kann. Oft wird dieses angenehme Schauspiel noch anziehender durch die schönen Regenbogenfarben, welche auf dem glänzenden Theilchen während ihrer Bewegung ausgebreitet sind. Ohne Zweifel ist diese Zersetzung des Lichts einer sehr dünnen Schicht eines fremden, dem Metalle anhängenden Stoffes zuzuschreiben, von welchem die farbigen Ringe entstehen, wie sie *Newton* wahrnahm, als er ein biconvexes Objectivglas mit der ebenen Fläche eines andern planconvexen Objectivglases verband *); Ich habe mich auf eine sehr einfache Weise überzeugt, dafs die Bewegungen von der Verdunstung des Alkohols **) abhängen; denn sie hörten jedesmal auf, wenn ich das Gefäfs (die Temperatur war an dem Tage Null) vor das Fenster setzte; und die Wirbel begonnen aufs neue mit einer äusserst reifsenden Schnelligkeit, sobald ich es einem mässig geheitzten Ofen näherte.

§. 4.

Die Niederschläge, welche der Phosphoralkohol in den Auflösungen des *Zinnes* des *Bleies*, des *Wismuths*, und des *Platinums* verursacht, sind von denen, welche man durch Alkalien, und in einigen Fällen schon durch Alkohol erhält, blofs darin verschieden, dafs die ersteren mit ein wenig Phosphor vermengt sind, dessen Absonderung die des Oxids beschleunigt. Der Phosphor ist hier nur im Zustande eines Gemenges, indem die Farbe des Niederschlags durch ihn gar nicht geändert ist; und wir werden sogleich sehen, dafs diese auffallend geändert wird, sobald man ihn chemisch mit dem Oxide verbindet. Dieses zu bewirken, liefs ich zwei Theile *Phosphor* und einen Theil ätzenden *Kalis* mit ungefähr sechs Theilen rectificirten Weingeist ***) in einem kleinen Glaskolben kochen. Der grössere Theil des Phosphors wurde nicht angegriffen und konnte zu ferneren Versuchen angewandt werden. Nach der Abkühlung liefs die Flüssigkeit ein sehr schön rothes Phosphoroxid fallen, und die darüber stehende Flüssigkeit wurde vollkommen klar; eben diese habe ich in

---

*) Optice s. de reflexionibus, refractionibus, inflexionibus et coloribus lucis libri tres. Libr. II; Part. I. Obs. IV. Gr.

**) Wie beim Kampher, wenn er auf Wasser schwimmt. H.

***) *Alcool rectifié*: Gewöhnlicher Spiritus rectificatus, oder über trockenem Kali carbonicum, oder Calx muriatica abgezogen? Und wenn ersterer, wie viel Procent absoluten Alkohols enthielt er? H.

den nachfolgenden Versuchen angewandt. Eine Portion dieses im Alkohol aufgelösetn Phosphorkali, in eine wässrige Auflösung von krystallisirtem Bleisalpeter geschüttet, fällete einen Niederschlag von prächtiger Pomeranzenfarbe. In der ganzen Flüssigkeit wurden Bewegungen sichtbar, und einige Augenblicke nachher sonderten sich schwarze glänzende krystallinische Körner ab, welche sich in der Prüfung als metallisches, ein wenig Phosphor enthaltendes, Blei zeigten. Dieselbe Auflösung von Bleisalpeter, von welcher ich besonders einen Theil mit einfachem Phosphoralkohol, einen andern mit ätzendem Kali behandelte, gab in beiden Fällen einen weifsen Niederschlag, da hingegen die Auflösung des Phosphorkali im Alkohol schnell die grellste Pomeranzenfarbe darin erzeugte. Ich versuchte nachher diese schöne Farbe dem durch Kali gefällten weifsen Oxid mitzutheilen, indem ich es mit Phosphoralkohol besonders behandelte; allein dies war vergeblich. Es erhellet daraus, dafs jener pomeranzenfarbene Stoff nur dann erzeugt werde, wenn der Phosphor und das Oxid einander in demjenigen äusserst fein zertheilten Zustande begegnen, welcher ihrer innigen Vereinigung günstig ist.

§. 5.

Dieser pomeranzenfarbene Niederschlag verliert leicht seine Farbe; bisweilen wird er dunkler, bisweilen aufserordentlich blafs. Um die letztere Veränderung zu vermeiden, welche in der Verflüchtigung und Verbrennung des Phosphors ihren Grund hat, mufs man ihn mit kaltem Wasser auswaschen und in kalter Luft trocknen. Er behält alsdann seine braunrothe Farbe, und hat folgende Eigenschaften. 1) Zwischen den Fingern gerieben, giebt er einen Knoblauchgeruch. 2) Eben diesen Geruch giebt er, begleitet von einer sehr schönen Phosphorescenz, auf ein heifses Eisen geworfen, und verwandelt sich dabei in phosphorsaures Bleioxid, welches vor dem Löthrohre schmelzbar und mit weifsem Oxide *) vermengt ist; 3) die Säuren entbinden daraus keine Luftbläschen, aber sie treiben einen Dunst aus, welcher eckelhaft und unzweideutig nach Phosphor richt; 4) die Salpetersäure löset ihn grofsen Theils auf und ohne die mindeste Entwicklung von Salpetergas **). Der Rückstand ist bloſser Phosphor.

Ich schliefse aus allen diesen Kennzeichen, dafs dieser Stoff aus Bleioxid, Phosphor und ein wenig Wasserstoff zusammengesetzt, also ein *Wasserstoffphosphorbleioxid* (Phosphure hydrogené d'oxide de Plomp) sey.

---

*) Auch das phosphorsaure Bleioxid ist weifs. Es soll dieses so viel heifsen: Wenn das gelbe phosphorhaltige Bleioxid erhitzt wird, so verwandelt es sich theils durch Verbrennung des Phosphors in phosphorsaures Bleioxid, theils durch Verdunstung desselben in reines Bleioxid. H.

**) Wenn diese Verbindung einige Zeit der Luft ausgesetzt war, so hat sie Kohlensäure absorbirt; doch ist das von dieser herrührende etwaige Aufbrausen leicht zu unterscheiden. Gr.

§. 6.

Wasser, Alkalien und Alkohol, welche man mit Phosphor hat digeriren lassen, fällen (jedes einzeln) aus der Auflösung des *Spiefsglanzes* in Salpetersäure einen weissen Niederschlag, da hingegen der Alkohol, in welchem Phosphorkali aufgelöset ist, aus demselben einen Niederschlag von schön brauner Farbe fället, welcher, kalt gewaschen und kalt getrocknet, dem Mineralkermes sehr ähnlich sieht. Die Entstehungsart dieses Pulvers, seine Phosphorescenz in der Wärme, seine ruhige nur zum Theil geschehende Auflösung in der (gemeinen) Salzsäure, welche daraus einen knoblauchartigen Geruch entbindet, der rückständige Phosphor und alle diese Eigenschaften verbunden mit der, die Salpetersäure nicht zu zersetzen, beweisen hinlänglich dafs es ein *Wasserstoffphosphorspiefsglanzoxid* (Phosphure hydrogené d'oxide d'Antimoine) sey.

§. 7.

Obgleich der Phosphorkalialkohol alle metallische Auflösungen mit Fällung zersetzt, so erzeugt er doch nicht mit allen *Phosphoroxide* (Phosphures d'oxides). In einigen Fällen sind die entstehenden Niederschläge bloſse Oxide, nur mit Phosphor gemengt; so bei den Auflösungen des *Zinns*, des *Zinks*, des *Kobalts* und des *Mangans*. In andern Fällen sind sie Phosphormetalle (Phosphures), welche regulinisches Metall enthalten und defshalb die Salpetersäure zersetzen, von dieser Art sind diejenigen, welche in den Auflösungen des *Silbers*, des *Quecksilbers*, *Kupfers* und des *Wismuths* entstehen. Ich meine jedoch, dafs man aufser den beiden Phosphormetalloxiden, welche ich so eben angezeigt habe, auch noch andere auf dieselbe Weise mögte erhalten können, wenn man die Versuche vervielfältigte, und insbesondere auf schickliche Weise die Verhältnifse des Phosphors und des Kali abänderte; denn auch diese haben; selbst auf die Bereitung der beiden Gattungen, von denen die Rede war, einen sehr wichtigen Einfluſs. Wenn z. E. das Fällungsmittel zu viel Phosphor oder zu viel Kali enthält, so wird aus der Auflösung des Bleies in Salpetersäure, wie aus der des Spiefsglanzes in Salpetersalzsäure, der Niederschlag weifs; und es gelingt nicht, ihn aus jener pomeranzenfarben, aus dieser braun zu erhalten, als nachdem man dem Alkohol denjenigen der beiden Stoffe zugesetzt hat, welchen er in zu kleiner Menge enthält.

Die Wirkung des *Schwefelkali* zeigt auffallend ähnliche Erscheinungen. Es fället aus dem Bleisalpeter einen rothen Niederschlag; wenn es aber zu viel Kali enthält, so ist der Niederschlag weifs; und er ist schwarz, wenn das Schwefelkali viel Schwefelwasserstoff enthält. Indessen kann in diesem letzteren Falle der Niederschlag noch roth ausfallen, wenn man vorher der metallischen Auflösung überschüssige Säure zugesetzt hat, weil alsdann der Schwefelwasserstoff als Gas entbunden wird.

§. 8.

Das *Quecksilber* in Salpetersäure aufgelöset, giebt mit der Auflösung des Phosphorkalialkohols *) einen Niederschlag, der durch den Schlag verpuffet. Da es nicht allemal ge-

*) Man mufs hier eine in dem Verhältnifse bereitete Auflösung anwenden, dafs sie aus den Auf-

lingt, ihn auf diesem Wege gleich stark verpuffend zu erhalten, so hat es mir sicherer geschienen, ihn zu bereiten, indem das durch Phosphoralkohol bereitete Phosphorquecksilber (Siehe §. 2). mit kleinen trocknen Krystallen von Quecksilbersalpeter vermengt wird.

§. 9.

Obwohl das *Blei*, welches in Säuren aufgelöset ist, durch den Phosphoralkokol *) nicht im vollkommen *metallischem* Zustande niedergeschlagen wird, so ist dieses doch der Fall, wenn das Blei in Alkalien aufgelöset war. Man darf nur einige Tropfen desselben in eine Auflösung des Bleioxids in Kali fallen lassen, so vereinigen sich alsobald das Metall und der Phosphor und scheiden sich in Gestalt kleiner schwarzer glänzender krystallinischer Körner ab. Die Gegenwart des Kali bestimmt hier die Erzeugung eines phosphorigsauren Salzes (Phosphite), und dadurch wird die Anziehung des Phosphors für den Sauerstoff vermehrt **).

§. 10.

Wenn man mit den Auflösungen von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, — auf *Papier* schreibt, und dasselbe sodann in ein Fläschchen steckt, in welchem ein Stückchen Phosphor liegt, so wird jeder Buchstabe in wenig Minuten mit dem Glanze und dem Schimmer erscheinen, welcher dem Metalle, mit dessen Auflösung er gemacht worden, eigenthümlich ist. Man kann durch Reiben mit Glase, oder einem anderen glatten Körper die Lebhaftigkeit des Glanzes erhöhen. Es ist zu dieser Wirkung hinreichend, den Phosphor nur einige Minuten in dem Fläschchen zu lassen; dann kann man ihn wieder herausnehmen, indem der aus dem Phosphor während dieser Zeit entbundene Dunst, obgleich selbst unsichtbar, die herstellende Eigenschaft beibehält und der Schrift metallischen Glanz giebt ***).

Der Phosphoralkohol ist ein vortreffliches Mittel, das Wasser des Sauerstoffes zu berauben, den es gewöhnlich enthält. Hierzu darf man nur einige Tropfen desselben in ein solches Wasser fallen lassen, und dasselbe dann dem Sonnenlichte aussetzen; der Phosphor oxidirt sich, ohne doch in den Zustand einer Säure überzugehen, und die Flüssigkeit kann durchgeseihet werden, um sie nach Wunsch durchsichtig zu machen ****).

---

lösungen des Bleies einen pomeranzenfarbenen oder rothen Niederschlag fället, und es ist wesentlich nöthig, dafs das Wasser, mit welchem der Niederschlag ausgewaschen wird, kalt sey. Gr.

*) Man mufs diesen Phosphoralkohol, welcher blofs Phosphor enthält, nicht verwechseln mit demjenigen, welcher aufser dem Phosphor auch Kali enthält. Gr.

**) Nach dem Verfasser erfolgt hier also eine durch das Kali bestimmte Uebertragung des Sauerstoffs aus dem Oxide auf einen Antheil des Phosphors, da dann ein anderer sich mit dem Metalle verbindet. Glm.

***) Vergl. ähnliche Beobachtungen über die Reduction der Oxide durch phosphorige Säure, im N. allg. Journ. d. Chemie, Bd. 5. S. 638 fg.

****) Schwerlich mögte jedoch das Wasser nach diesem Processe *reines* Wasser seyn; wiewohl

§. 11.

Zersetzung des Alkohols in einer wenig (über die gemeine) erhöheten Temperatur.

Wenn man Phosphor und feuerbeständiges ätzendes Alkali mit rectificirtem Weingeiste digerirt, so wird derselbe zersetzt, so dafs Wasser und ein Phosphorkohlenwasserstoffgas (gaz hydrogéne phosphocarburé) entsteht, welches man mit Hülfe des pneumatischen Wasserapparats sammeln kann, und an welchem ich folgende Eigenschaften wahrgenommen habe:

a) Dieses Gas ist unsichtbar *) und verbreitet einen Geruch, welcher dem des Phosphorwasserstoffgas ähnlich ist. Man wird es jedoch nicht leicht mit diesem verwechseln, weil es sich weder in der gemeinen Luft, noch im Sauerstoffgas von selbst entzündet. Ich versuchte, die Menge des Phosphors zu vermehren; indem ich die Quantität des Alkohols und des Kali verminderte, und brachte nachher das Gas in ein auf 70° R. erwärmtes Mittel **), ohne dafs es sich bei der Berührung der Luft entzündet hätte.

b) Wenn es durch die Flamme einer Kerze angezündet wird, so entwickeln sich Phosphordämpfe, die sich zum Theil an den Wänden des Gefäfses zu festem Phosphor verdichten.

c) Es verbrennt mit einem Knalle, wenn es mit Sauerstoffgas vermengt ist.

d) Durch Salpetergas wird es nicht verändert; wenn man aber zu einem Gemenge dieser beiden Gasarten Sauerstoff hinzuläfst, so sieht man ein blendendes Licht, worauf eine heftige und sehr gefährliche Verpuffung folgt. In dem Versuche dieser Art, welchen ich mit 1/4 Cubikzoll dieses brennbaren Gas ***) anstellte, welches in einer wegen ihrer Dicke dazu ausgesuchten Glasröhre befindlich war, wurde diese Röhre zerschmettert, und die

---

doch in Fällen anwendbar, wo es auf diese Verunreinigung nicht, wohl aber auf die Abwesenheit des Sauerstoffs ankommt; so, wie sich *Proust* für solche Fälle des Schwefelwasserstoffs bedient hat. H.

*) Unsichtbar sind eigentlich alle Gasarten, oder vielmehr durchsichtig und farbenlos; unter den bekannten Gasarten ist nur das oxidirte salzsaure Gas etwas gelblich: wahrscheinlich vom aufgelöseten und mitverflüchtigten Manganoxid, denn es entsteht allemal ein violetter Niederschlag, wenn man das Gas mit Kali sättigt. Einige Chemiker halten defshalb dieses Gas für einen *Dunst*, um so mehr, weil es in sehr niedriger Temperatur zu Krystallen anschiefst. Soll es aber dennoch zu den Gasarten gezählt werden, so war der Character: *invisible*, oder besser *farbenlos*, hier nicht überflüssig. H.

**) Soll vermuthlich sich auf das Gefäfs und das Sperrungswasser beziehen. H.

***) Es wäre zweckmäfsig gewesen, auch das Verhältnifs der andern beiden Gasarten zu dem brennbaren Gas anzugeben. H.

Scherben gegen die Decke des Zimmers geschleudert, in welcher sie einen tiefen Eindruck zurückliefsen.

e) Wenn man in pneumatischen Apparat in einem mit Wasser gesperrten Recipienten zu einem Maafse dieses brennbaren Gas, nach und nach drei Maafs oxidirtsalzsaures Gas treten läfst, so entzündet sich jenes bei jeder hineingelassenen Portion, und brennt mit einem sehr schönen grünlichen Lichte. Das Gemenge dehnt sich in den ersten Augenblicken aus, wird nachher aber sehr auffallend vermindert. Doch geht dieses alles still und ohne Verpuffung vor sich, und man hat bei diesem Versuche keine Gefahr zu besorgen, wenn man nur eine hinlänglich lange Röhre genommen hat.

f) Es ist der *Vegetation* der Pflanzen schädlich. Dies beweiset folgender Versuch:

Ich brachte drei Portionen Saamen von Kresse (Sisymbrium)*), mit Wasser befeuchtet, unter drei Glocken, deren erste mit *Sauerstoffgas*, die andere mit *atmosphärischer Luft*, die dritte mit der eben untersuchten *brennbaren Gasart* gefüllt war. Nach 24 Stunden nahm ich sie wieder heraus und bemerkte darauf, dafs die Saamen der ersteren Glocke angefangen hatten zu keimen, indem sie klebricht und weich geworden waren; an den Saamen der zweiten Glocke war dieses viel weniger merklich, und in denen der dritten liefs sich davon gar nichts bemerken. Diese Saamen wurden, jede Portion abgesondert, in Pflanzenerde ausgesäet, und die Geschwindigkeit ihres Wachsthums erfolgte im Verhältnisse des Fortgangs ihrer Keimung. Nämlich diejenigen Saamen, welche die Wirkung des Sauerstoffgas erlitten hatten, schossen nach drei Tagen hervor, da man hingegen die Keime derer, welche in atmosphärischer Luft gelegen hatten, 24 Stunden später sah, und die, welche in jener brennbaren Gasart eingeschlossen waren, entwickelten sich erst am Ende des sechsten Tages.

g) Um die Natur dieses Gas kennen zu lernen, brachte ich 50 Maafse desselben mit 100 Maafsen Sauerstoffgas in *Volta's Eudiometer*, das mit Kalkwasser gefüllt war. Nachdem ich dieses Gemeng durch den electrischen Funken angezündet hatte, fand ich anfangs eine Verminderung von 80; Absetzung von Phosphor erfolgte nicht, und als ich das übriggebliebene Gas wusch, wurden noch 6 Maafse verschluckt, als ich es mit verhältnifsmäfsig hinzugelassenen Quantitäten von Wasserstoffgas verbrennen liefs. Der im Kalkwasser entstandene Niederschlag, unmittelbar nachher mit Salpetersäure übergofsen, lösete sich darin mit Aufbrausen auf; allein ätzendes Ammonium, in die salpetersaure Auflösung gegossen, fällete daraus einen beträchtlichen Niederschlag, nämlich phosphorsauren Kalk, und bewiefs dadurch, dafs jener (im Kalkwasser entstandene) Niederschlag nicht blofs kohlensaurer Kalk gewesen war. Man kann daraus schliefsen, dafs 50 Maafse dieses Gas 36 Maafse Sauerstoffgas erfordern, um völlig verbrannt zu werden, und dafs die Producte dieser Verbrennung

---

*) Wahrscheinlich *Sisymbrium Nasturtium, Linn.*

Wasser, *Phosphorsäure* und *Kohlensäure* sind; dafs mithin dieses Gas Phosphorkohlenwasserstoffgas sey *).

§. 12.

Die Flüssigkeit, welche in dem Kolben zurückbleibt, in welchem man Alkohol mit Phosphor und ätzendem feuerbeständigem Alkali sieden lassen, enthält kein phosphorsaures Neutralsalz, wovon man sich durch Kalkwasser überzeugen kann. Wenn aber das Sieden lange Zeit fortgesetzt worden, so geht gegen das Ende Phosphorwasserstoffgas über, dessen Blasen sich von selbst an der Luft entzünden; dann enthält die Flüssigkeit mehr Wasser als Alkohol **), und ein wenig phosphorsaures Salz. Es scheint daher, dafs die Gegenwart des ätzenden Kali, welches auflöslicher im Wasser als im Weingeist ist, und die Neigung des Phosphors sich mit Wasserstoff und Kohlenstoff zu verbinden, dem Phosphorkohlenwasserstoffgas die Entstehung geben, und zugleich die Verwandlung des Alkohols in Wasser bewirken, indem sie ihm allen seinen Kohlenstoff und den gröfsten Theil seines Wasserstoffs entziehen. Es ist merkwürdig, dafs der Phosphor, welcher nach lange fortgesetztem Sieden in der Kalilauge bleibt, seinen flüfsigen Zustand in einer Temperatur von 10° und drunter beibehält; aber fest wird, sobald man ihn in Wasser oder in irgend ein leeres Gefäfs thut, und dabei die Farbe und die Durchsichtigkeit des reinsten Bernsteins annimmt ***).

§. 13.

Ehe ich diese Abhandlung schliefse, mufs ich noch einiger Versuche erwähnen, welche ich während meines Aufenthalts zu Rom mit einer Art *Leuchtkäfer* (*Lampyris italica' Linn.*) unternommen habe, die man in der schönen Jahreszeit in allen Provinzen Italiens in ungeheurer Menge antrifft.

---

*) *Tromsdorff* erhielt, als er Phosphorsäure mit Kohle stark erhitzte, daraus ein Gas, welches er für ein dreifaches Gemisch von Wasserstoff, Phosphor und Kohlenstoff erkannte. (Man sehe das Journal de Chimie, par *van Mons*. Tom. II. P. 213. 225). Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieses Gas eben dasselbe sei, als das so eben untersuchte, obgleich die Methode, welche ich angewandt habe, es zu gewinnen, mit *Trommsdorff's* Methode nicht die mindeste Aehnlichkeit hat. Gr.

Siehe *Trommsdorff's* Abhandlung über diese Gasart in seinem *Journal dér Pharmacie*, Band 10. St. 1. S. 30 fg. Vgl. auch *Scherer's* Journal der Chemie, Bd. 9. S. 254. Ghn.

**) Dieses wird selbst bei absolutem Alkohol geschehen, indem der Wasserstoff und Kohlenstoff desselben zum Theil dazu verwandt werden, jenes Gas zu erzeugen. H.

***) Ich habe diese Erscheinung besonders bei dem Natron beobachtet; ich hatte dabei eine grössere Quantität desselben, als die oben (§. 4.) für das Kali angegebene genommen. Gr.

Das Leuchten dieses Insects dauert eine Zeit lang fort, wenn man es unter Wasser taucht; in der ersten Viertelstunde mindert es sich nicht einmal; und es hört nicht eher auf, als nach einigen Stunden. Bedient man sich des Oels statt des Wassers, so erfolgt das Auslöschen viel geschwinder, und das Leuchten hört nach 15 bis 20 Minuten auf. Gleicherweise verlöscht es im Wasserstoffgas, im kohlensauren Gas und im salpeterhalbsauren Gas, wenn diese im pneumatischen Apparate mit Wasser gesperrt sind. Wenn man das Insect aus einer dieser Gasarten kurze Zeit nach dem Verlöschen des Lichts herausnimmt, so entsteht seine Phosphorescenz durch die blofse Berührung der atmosphärischen Luft von neuem. Wenn sie aber auch so weit getilgt ist, dafs sie selbst im Sauerstoffgas sich nicht wieder zeigt, so giebt es noch ein Mittel, sie mit einem ganz besondern Glanze wieder herzustellen. Dieses Mittel besteht darin, das Insect, es sey schon todt oder noch lebendig, in die rothen Dämpfe zu bringen, welche sich aus einer mit rother rauchender Salpetersäure gefüllten Flasche entwickeln *). Sobald diese Dämpfe den Bauch des Insects berühren, wird dieser leuchtend und verbreitet eine grünliche Phosphorescenz, welche schnell zunimmt, bis zu dem Grade, dafs sie blendend wird, dann im Verhältnifs der Zunahme allmählig wieder abnimmt, bis sie gänzlich verschwindet. Die so schöne Erscheinung dauert nicht länger, als ungefähr eine Minute, und obwohl ich alle Arten von Mitteln versucht habe, so ist es mir doch nicht möglich gewesen, die Phosphorescenz wieder zu erwecken, nachdem sie einmahl im salpetrigsauren Dunste verschwunden war. Auch kann man Sauerstoffgas oder nur atmosphärische Luft in ein Fläschchen treten lassen, welches das Insect enthält und mit Salpetersäure gefüllt ist: das Licht erscheint bald mit gröfserm Glanze wieder, als es von Natur hatte.

N. S. Nachdem ich diese Abhandlung schon an die Redaction der chemischen Annalen abgesandt hatte, habe ich an dem *Phosphorbleioxid* eine neue Eigenschaft kennen gelernt, welche dasselbe mir vorher noch nicht gezeigt hatte. Ich liefs fünf Theile Phosphor mit einem Theile reinen Natrons in Alkohol sieden, und gofs die noch warme Flüssigkeit in eine wäfsrige Auflösung von krystallisirtem Bleisalpeter; dann suchte ich den Niederschlag schnell zu trocknen, indem ich ihn immer zwischen frisches Fliefspapier legte, um den Sauerstoff der Luft nicht Zeit zu lassen, auf ihn zu wirken **). In diesem Zustande hatte er eine dunkle Farbe, und alle im §. 5. angezeigte Eigenschaften; ausser solcher aber noch die, lebhaft zu *verpuffen*, wenn man auch nur eine sehr kleine Quantität desselben, in ein Blättchen Papier eingewickelt, mit einem Hammer schlug. Als ich nach dem Versuche das Papier aufwickelte, fand ich es mit vollkommen hergestelltem Blei überzogen.

Ich beobachtete auch noch, dafs es hinreichend war, diesen Stoff mit einem Tropfen Schwefelsäure zu berühren, um diese Verpuffung zu bewirken.

---

*) Diefs ist um so auffallender, da sonst die Dämpfe der salpetrigen Säure oder Salpetersäure dem Leuchten des Phosphors im Stickstoff so hinderlich sind. S. auch *Beckmann* über das Verhalten des Phosphors in Gasarten. Erlangen 1800. S. 55. 296. H.

**) Die Temperatur war an diesem Tage 15° über Null R. Gr.

VII.

Sollte aller Irrthum ganz verschwinden,
So wäre es schlimm ein Mensch zu seyn.

Gellert.

Vorerinnerung.

Es sind nun bereits 19 Jahre verflossen, dafs die Herrn Carlisli und Nickolson die Wasserzersetzung mittelst der Voltaischen Säule entdeckten. Sie beobachteten dabei die abgesonderte Entbindung des Sauerstoffgases am Zinkpole und des Wasserstoffgases am Kupferpole der Säule, welche auch selbst dann statt fand, wenn beide Pole einige Zoll weit (oder auch noch viel weiter) von einander in der gegebenen Wassermenge abstanden. Sie wagten aber keine Erklärung dieser auffallenden und merkwürdigen Thatsache und gestanden offenherzig, dafs sie ihnen unerklärbar schien. (S. Gilberts Annalen B. VI. p. 350.) Eben so vorsichtig war Davy in Betreff der Enträthselung dieses abstruösen Phänomens, das lange Zeit hindurch die Verzweifelung der Chemie Lavoisiers blieb. (S. Gilberts Annalen B. VIII. p. 131. ferner B. VIII. p. 314. *) und Nickelsons Journal B. IV. p. 400). Diesen Beispielen folgten gleichfalls die Herrn Hisiger und Berzelius, welche letztere sich folgendermassen darüber äufserten. „Wir wagen kein Raisonnement über das wie der obigen „Zerlegungen, doch scheint uns am meisten natürlich, dieselben durch Attraction der Elec„tricität, die sie für gewisse Stoffe, und Repulsion, die sie gegen andere äussert, zu er„klären, ob uns gleich diese Erklärung wenig genügend scheint." (Gehlens neues allgem. Journal B. I. p. 148). Verwegner obwohl nicht glücklicher waren die Herrn Cinickshank, (Gilberts Annal. B. VII. p. 97). Simon (ebendaselbst B. VIII. p. 32). Fourcroy, Vauquelin, Thénard (Mag. enc. an. VI, T. IV. p. 375, Mag. T. VI. p. 68; Ritters Beiträge B. II. St. 1. p. 1 — 54. Brugnatelli in Gilberts Annalen B. VIII. p. 285. Monge und Berthollet, Hauy Traité de Physique T. II. p. 51. und Essai de statique chimique T. I. p. 216). und andere Chemiker, die eine Theorie des Phänomens aufzustellen suchten. Ihre Theorien und Ansichten sind vorzüglich von Ritter (siehe dessen Abhandlungen) mit Scharfsinn widerlegt worden. Die Wahrheit hat die Bilder vermischt, die die Phantasie zu frühzeitig geschaffen hatte; die Fortschritte der Wissenschaft haben sie im Strom der Vergessenheit dahin gespüllt.

Unter den mannigfaltigen mehr oder minder erzwungenen Hypothesen, die über diesen wichtigen Gegenstand aufgestellt worden sind, ist meines Wissens nur allein die Ansicht Rit-

*) Davy wirft a. a. O. die Frage auf: „Sollten uns nicht die neuen Erscheinungen des Galvanis„mus zu dem Gedanken berechtigen, dafs sich vielleicht binnen kurzem zeigen werde, dafs „auch die Gasarten nach neuer Verwandlungen fähig sind und noch in neue unbekannte Zu„stände überzugehen vermögen?"

ters, die derselbe 1801. in Gilberts Annalen B. IX, p. 281 und 288 (also früher als ich) aufgestellt hat, derjenigen *analog*, die ich in der folgenden Abhandlung 1805. als die *wahre Theorie* des Phänomens *erwiesen* zu haben glaube. Indessen unterscheidet sich meine Theorie *wesentlich* von der oben erwähnten Ritterschen dadurch, dafs zufolge meiner Ansicht *die Elementenatome des Wassers selbst entgegengesetzte electrische Zustände annehmen* (nähmlich der Sauerstoff — E, der Wasserstoff + E.) Hiervon erwähnt Ritters Hypothese (a. a. O) *nichts*. Uebrigens bot Ritter die ganze Macht seines Scharfsinns auf, um zu Gunsten der von ihm behaupteten *Einfachheit des Wassers* (eine seiner Lieblingsideen) die oben erwähnte, der meinigen analoge Ansicht zu *widerlegen*, und sogar als *unmöglich* darzustellen. Fast gieng es ihm in dieser Hinsicht wie es dem ausgezeichneten Experimentator Priestley gieng, der (wie sich ein geistreicher Pariser Gelehrter ausdrückte) seine eigne Tochter, die neuere von Lavoisier begründete pneumatische Chemie, durchaus nicht anerkennen wollte! In dem jetzigen Zustande der Wissenschaft wäre es überflüssig die in der Ritterschen Abhandlung enthaltenen Raisonnements zu erörtern. Nur so viel will ich anmerken, dafs die flüssige Schwefelsäure, die Ritter anwandte, um seine beiden den Polen der Säule ausgesetzten Wassermengen von einander abzuscheiden, selbst wenn sie sich auch im concentrirtesten Zustande befunden hätte, doch noch immer *Wasser enthielt*, folglich in allen diesen seinen Versuchen nur *ein Wassercontinuum* vorhanden war (Gilberts Annal. IX. p. 286.) Wenn aber auch die angewandte Schwefelsäure *absolut wasserfrei* gewesen wäre, ein Fall, der in der Wirklichkeit nie vorkommt, so würde sie doch *mittelst ihrer Elemente* (Schwefel und-Sauerstoff) eine den Elementaratomen des Wassers *analoge Molekularweise* haben bilden, und zwischen diesen polarisirten Elementaratomen ein *wechselseitiger Austausch* haben statt finden müssen, widrigenfalls sie durch den Galvanismus *nicht zersetzbar* wären. Dabei hätte sie natürlich *unveränderte Schwefelsäure* bleiben müssen, weil jedes integrirende Theilchen dieser Säure den Atome Sauerstoff, den es nach einer Richtung abgegeben haben würde, ihn sogleich von der entgegengesetzten Seite, nämlich von dem zunächst liegenden Elementartheilen der Säure oder des Wassers *wieder erhalten* hätte. Demnach liefs sich aus diesen Ritterschen Versuchen durchaus *gar nichts* Erhebliches *gegen* die *Zusammengesetztheit des Wassers* folgern und Ritter würde die Sache schärfer und lichtvoller aufgefafst, auch seine gemengten Folgerungen mit mehr Vorsicht beschränkt haben, *wenn er nur die Idee aufgefafst hätte, dafs die Elementaratome der durch den Galvanismus zersetzbaren Flüssigkeiten selbst entgegengesetzte electrische Zustände annehmen*, und sich auf folgende Art zum wechselseitigen Austausch anwenden, nämlich. + — + — + — + —.

Meine im folgendem Aufsatze entwickelte Theorie ist *später* von *Davy* (dessen Abhandlung über einige chemische Wirkungen der Elektricität Gehlens Journal der Chemie V., p. 31.) und von *Berzelius* (Gilberts Annalen B. XXVIII. p. 205. und dessen Elemente der Chemie) *ohne meiner zu gedenken*, weiter verbreitet und wie ich glaube jetzt von allen Chemikern, die nicht an die vormals behauptete Einfachheit des Wassers hängen,

angenommen worden ; nur muſs ich bedauern, daſs viele von ihnen, wiewohl fälschlich, nicht mir, sondern den beiden letztgenannten Chemikern diese Theorie zuschreiben (Man vergleiche dagegen Klapproths und Wolffs chem. Wörterb. Sublementband I. 692. und Thénard Traitè de Ch. I. p. 104.) die ich jedoch weit früher aufgestellt, und sie dadurch erwiesen habe, *daſs ich die Oxidation vieler Flüssigkeiten am + Pol und die Hydrogenisation derselben derselben am — Pol unläugbar nachwies!* Nachfolgender Aufsatz wurde von mir 1805 in Neapel entworfen, und noch in demselben Jahre in Rom gedruckt. Ich war damals nur ein Anfänger der Chemie, und kannte Ritters Schriften, die ich ohnehin in Italien schwerlich hätte auftreiben können, gar nicht. Hätte ich sie aber auch gekannt, so würden sie wahrscheinlich damals wohl nur dazu gedient haben, meine Ideen über die galvanische Wasserzersetzung zu verwirren; indem Ritter dasjenige als *unmöglich* verwarf, was ich nicht nur als *möglich*, sondern auch als *wirklich*, jedoch mittelst einer wesentlichen Modifikation, erwiesen zu haben glaube. Daſs diese wesentliche Modification nähmlich die Annahme der *entgegengesetzten electrischen Zustände der auf einander chemisch, oder vielmehr electro-chemisch einwirkenden Elementartheile der Körper* (+) zugleich die *Grundidee der ganzen Electrochemie ist* und daſs diese Grundidee von ¯ mir ein ganzes Jahr (in folgendem Aufsatz) *früher* als Don Davy (Gilberts Journ. für die Chemie V. p. 1.) aufgestellt worden ist, brauch ich wohl kaum noch hinzuzufügen. Diesen 1805 in Rom in französischer Sprache gedruckten Aufsatz sandte ich an Fourcroy nach Paris und dieser lieſs ihn einige Monate später nämlich im April 1806. in den Annales de Chimie aufs neue abdrucken, Davys obenangeführte Abhandlung betreffend; über einige chemische Wirkungen der Electricität (Gehlens Journ. für die Chemie V. p. 1.) wurde erst am 20. November 1806 von ihm in der königl. Gesellschaft zu London vorgelesen und erschien erst 1807 in den Transact. philos. gedruckt.

Ueber die galvanische Zersetzung des Wassers und der gelösten Substanzen, (aus den Annales de Chimie T. LVIII. Avril 1806.) übersetzt.

Omnia cum rerum primordia sint in motu,
Summa tamen summa videatur stare quiete.

Lucret.

Wirkung der galvanischen Electricität auf gewisse in Wasser gelöste Stoffe.

Cap. I.

§. 1.

Ohne mich bei der Untersuchung der vielen Hypothesen aufzuhalten, die zur Erklärung der Wasserzersetzung mittelst des electromotorischen Apparats erdacht worden sind, will ich blofs eine allgemeine Theorie der Zersetzung der Flüssigkeiten durch die galvanischen

Electricität aufstellen, die mir das Phänomen auf sehr einfache und genügende Grundsätze zurückzuführen scheint.

§. 2.

Wenn man durch eine concentrirte Metallauflösung einen Strom galvanischer Electricität streichen läfst, dessen Stärke mit dem Raum den die Auflösung zwischen den beiden leitenden Drähten einnimmt, im gehörigen Verhältnifse steht, so bemerkt man Erscheinungen die selbst dem interessant seyn müssen, dem es nicht daran liegt die Ursache davon zu ergründen. An dem Ende des Drathes der mit der Zinkscheibe in Berührung ist, entwickelt sich Sauerstoffgas, während am äussersten Ende des Drathes, den die Kupferscheibe berührt, die Theilchen des aufgelösten Metalles reducirt werden, und sich dabei symetrisch, in der Richtung des electrischen Stromes ordnen,

§. 3.

Diese Anordnung ist weiter nichts als eine unvollkommene Krystallisation des aufgelösten Metalls, vollkommen vergleichbar derjenigen Erscheinung, die unter dem Namen *metallischer Vegetation* bekannt ist, und die immer statt findet, wenn ein aufgelöstes Metall durch ein anderes regulinisches Metall gefällt wird. Sonst wurden diese mit dem Gotte benannt, dem das Metall geheiligt war; so entstanden die Benennungen eines Dianenbaumes, Saturnusbaumes, Venusbaumes, u. s. w. Von allen Erscheinungen die dem Galvanismus ihre Entstehung verdanken, ist keine so merkwürdig als eine solche Vegetation, die, indem sie unter unsern Augen entsteht, uns das Bild eines schön belaubten Bäumchens darstellt, dafs mit metallischem Glanze geschmückt ist.

§. 4.

Wollaston, hat schon bemerkt, indem er einen electrischen Strom durch eine Metallauflösung streichen liefs, dafs das Metall am Ende des negativen Drathes reducirt ward, aber ich weifs nicht, ob er auch bemerkt hat, dafs diese Reduction fähig sey eine *symetrische Anordnung* anzunehmen wenn die Einwirkung nicht zu schwach ist und genugsame Zeit dauert. (Biblioth. brit. T. 18.)

Anmerkung. Jetzt weifs ich dafs Ritter schon vor mir dergleichen Metallbäume mittelst der Säule erhalten hatte (M. s. dessen Beiträge).

§. 5.

Alle Metallauflösungen werden indessen nicht durch die galvanische Electricität zersetzt. Salpetersaure Manganauflösung gab mir nur Gasblasen am negativen Pole *) statt einer Me-

*) Ich gebrauche immer die Benennung *positiver Pol*, um damit das Drathende, das die Zinkscheibe berührt, *negativer Pol*, um damit das Ende des Drathes, der in Verbindung mit der Kupferscheibe steht, zu bezeichnen.

tallreduction, und es scheint mir, dafs wenn unter denselben Umständen das aufgelöste Metall mehr Verwandschaft zum Sauerstoff hat, als dieser zum Wasserstoff besitzt, in dem Wasser allein die Zersetzung vor sich gehe.

Anmerkung. Gegenwärtig glaube ich, dafs es von der verhältnifsmässigen Menge des Wassers abhängt, ob dieses *allein* oder auch das Metalloxid zersetzt wird. So z. B. kann selbst das Kalium aus dem Kali am negativen Pole ausgesondert werden, wenn nur das Kali nicht *zu viel* Wasser enthält. Eine geringe Menge Wasser begünstigt nicht nur die Erzeugung des Kaliums aus dem Kali, sondern ist hiezu sogar absolut erforderlich.

§. 6.

Während sich das Metall am negativen Pole regulinisch niederschlägt, sieht man hier sich kein Gas entwickeln, woraus ich schliefse, dafs der entstandene Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe des Oxides verbindet, oder dafs der Procefs blofs zwischen den Atomen des Oxides, und nicht zwischen denen des Wassers vor sich geht. Dieser letztere Schlufs mufs der richtige seyn, denn man kann wohl nicht annehmen, dafs der Wasserstoff vollständig den Zink in Eisenoxiden den Sauerstoff nehmen kann, eben so wie gewissen Säuren, welche nur diese beiden Metalle auflösen können, wenn sie, indem sie das Wasser zersetzen, eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen.

Anmerkung. Dieser Schlufs scheint mir, ist unrichtig. Vielmehr findet die Metallreduction immer nur *mittelst des Wassers*, so wie jede andere galvanisch-chemische Erscheinung statt, und selbst während der Reduction des Kaliums entwickelt sich Wasserstoff, welches die dabei stattfindende Wasserzersetzung beweist.

§. 7.

Von allen Metallsalzen, welche ich der Wirkung des electromotrischen Apparats unterworfen, haben mir das essigsaure Blei und das salzsaure Zinn die schönsten Vegetationen gegeben *). Das Blei ahmt die Figur des Farrenkrautes nach, und auf den Zweigen des Zinns habe ich oft mit einer Lupe octaëdrische Krystalle bemerkt. Es ist merkwürdig, dafs die Vegetation vom negativen Pole nach dem positiven geht, wie auch die Stellung dieser Pole seyn mag. Sie bildet sich daher immer in der Richtung des electrischen Stromes. Daher scheint die Vegetation eines Metalles durch die Electricität gewissermassen der Vegetation der Pflanzen verglichen werden zu können, welche sich beständig gegen das Licht kehren, indem sie Sauerstoff durch die Berührung der Strahlen desselben entwickeln.

---

*) Ich habe ausserdem mehr oder weniger Wirkung erhalten, von den Auflösungen des Goldes und der Platina in Königswasser, vom salpetersauren Zink, Kupfer, Quecksilber und vom schwefelsauren Eisen und Zinke, von der Auflösung des Zinnoxids in Kali und vom salzsauren Eisen.

§. 8.

Wenn der Metallbaum sich beinahe dem positiven Pole genähert hat, so wächst er nicht weiter fort, weil sein zartes Laub den electrischen Einfluſs schwächt, indem es wie eine unendliche Menge von Spitzen wirkt. Es scheint selbst, daſs durch die zu groſse Annäherung der Pole, jeder das electrische Fluidum des andern sich auf einige Augenblicke zu eigen machen kann; denn die äussersten Enden der metallischen Zweige fingen oft an sich zu oxidiren, während sich am positiven Pole eine Desoxidation zeigte. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs jedesmal wenn die Enden der beiden leitenden Dräthe sich im Wasser zu sehr genähert haben, die Gastheile, die aus der Zersetzung hervorgehen, mit einander vermischt werden. Irre ich nicht, so finde ich hierin eine Aehnlichkeit in der Wasserzersetzung durch die Electrisirmaschine und durch die Voltaische Säule *).

Anmerkung. Die Umkehrung der Pole glaube ich ein paarmal wirklich wahrgenommen zu haben. Sie fand aber nur dann statt, nachdem die Säule mehrere Tage in steter Activität gewesen war, wodurch nicht nur das *Salz* in den feuchten Lappen *zersetzt*, sondern auch das *Zink* gewaltig oxidirt worden war, welches, durch eine Umänderung der electrischen Spannung zwischen den sich berührenden Körpern, wohl zu verweilen zu einer ephemeren Umkehrung der Pole Veranlassung geben kann.

§. 9.

Indem der Strom der galvanischen Electricität auf reines Wasser wirkt, oder auch auf solches, daſs Stoffe aufgelöst enthält, zieht der positive Pol das *oxidirende* Prinzip an, während der negative Pol das *oxidirte* anzieht. Wenn das Verhältniſs der Elemente der Flüssigkeit veränderlich ist, so wird sie am Ende des *Zink*drathes jederzeit *oxidirt*, und am Ende des Kupferdrathes allemal *hydrogenirt* oder desoxidirt, welches der Meinung die man bisher darüber hatte ganz entgegengesetzt ist. Hier die Beweise.

§. 10.

Die Salzsäure wird so sehr am positiven Pole oxidirt, daſs sie fähig wird das Gold aufzulösen, welches vom Ende des leitenden Drathes ausgeht *). Die Schwefelsäure und die Salpetersäure werden, wenn sie gefärbt sind an demselben Pole völlig wasserhell und scheinen sich daselbst so mit Sauerstoff zu überladen, daſs ich sie für fähig halte, Wirkungen

---

*) Wollaston, der Wasser durch eine gewöhnliche Electrisirmaschine zersetzte, hat immer gesehen, daſs Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich zusammen entwickeln, während sie durch den Proceſs der Säule einzeln dargestellt werden.

**) Bekanntlich läſst sich dies auch durch *Dehydrogenation* der Salzsäure am positiven Pole erklären.

hervorzubringen; die wir noch nicht kennen *). Am negetativen Pole läfst Salzsäure viel Gas entweichen;**) Schwefelsäure stöfst einen schwefelichten Geruch aus, indem sie zugleich Schwefel fallen läfst; Salpetersäure wird salpetrig und nimmt wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird eine blaue Farbe an. Wenn man die Stellung der beiden Pole umändert, indem man jeden dahin bringt, wo vorhin der andere gewesen, so geht jedes Theilchen der Säure in seinen vorigen Zustand zurück und die Wirkungen beginnen von Neuem, d. h. in umgekehrter Ordnung.

§. 11.

Eine salzsaure Zinnauflösung durch welche ein galvanischer Strom geleitet wird, läfst nach und nach am positiven Pole ein weifses Pulver fallen. Wird dieser Niederschlag wieder in Salzsäure aufgelöst und mit ätzendem Sublimat behandelt, so schlägt er diesen *weifs* nieder, während die Flüssigkeit welche den negativen Poll umgeben hat, dadurch *schwarz* präcipitirt wird. Das salzsaure Zinn ist also am Ende des Drathes der Oxigen entwickelt, *oxidirt* worden.

§. 12.

Wirkt die galvanische Electricität lange auf schwefelsaure Eisenauflösung, so wird diese getrübt, und nimmt in der Gegend die den positiven Pol umgiebt eine *röthliche* Farbe an. Man kann sich von der Gegenwart eines sehr oxidirten schewefelsauren Eisens überzeugen, indem man die Auflösung mit blausaurem Eisenkali versucht, welche sogleich einen schönen blauen Niederschlag in dieser Gegend der Flüssigkeit hervorbringt, während die, die den negativen Pol umgiebt, mit blausaurem Eisen einen weifs grünlichen Niederschlag giebt.

§. 13.

Die Molybdensäure, durch concencrirte Schwefelsäure aufgelöst, hat in der Kälte eine schöne blaue Farbe, die bei Erhitzung dieser Auflösung verschwindet. Setzt man sie der Einwirkung der Voltaischen Säule aus, so bringt die positive Electricität ein der Wärme ähnliches Resultat hervor, während die negative den Erfolg wie die Kälte bewerkstelligt. Am positiven Pole wird die Flüssigkeit nach und nach durchsichtig, und die Molybdensäure wird zum Theil als ein weifses Pulver niedergeschlagen, während sie beim negativen

---

*) In diesem Oxidationszustande scheint die Schwefelsäure fähig zu seyn, Gold aufzulösen; wenigstens nahm die, die ich bei diesem Versuche gebraucht hatte, in dem Maafse eine gelbere Farbe an, als sie Gold am Ende des Drahtes auflöste. Gofs man zu dieser Goldauflösung eine Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, so bildete sich ein Niederschlag der dem dunkeln Goldoxide sehr glich. Die angewandte Schwefelsäure war frey von Salzsäure.

**) Es wäre interessant zu untersuchen, ob dieses Gas nicht zum Theil von der Zersetzung der Säure herrühre.

Pole eine immer dunklere und schmutzigere Farbe bekommt. Verwechselt man die Lage der beiden Pole, so dafs der eine die Stellung einnimmt, die vorher der andere hatte, so sieht man das Gegentheil erscheinen; der durchsichtige Theil wird wiederum blau; und der blaue wiederum durchsichtig.

Anmerkung. Diese Erscheinung wird *nicht* etwa dadurch bewirkt, dafs der positive Pol *Wärme* und der negative Pol *Kälte* hervorbringt, sondern hängt vielmehr von der *Oxidation* am ersteren und von der *Desoxidation* am letztern ab. Die Auflösung der Molybdänsäure in concentrirte Schwefelsäure scheint in der Hitze ein *molybdänsaures Molybdänoxidül* zu enthalten, indem der Sauerstoff des Molybdäns eine solche *Vertheilung* mit letzterem eingeht die erforderlich ist, um dieses Molybdat hervorzubringen. In der Kälte bleibt *blos* die Molydänsäure in ihrem *höchsten* Oxidationszustande in der Schwefelsäure gelöst und das *blaue Molybdänoxidül* sondert sich aus und bleibt in der Flüssigkeit schweben. Wird nun letzteres am positiven Pol oxidirt, so fallt es als ein weifses Pulver (Molybdänsäure) nieder und die Flüssigkeit verliert ihre blaue Farbe. Es läfst sich auch der Vorgang aus der Bildung einer *oxidirten* Schwefelsäure ableiten, welche wahrscheinlich nur bei einer niedrigen Temperatur bestehen kann.

§. 14.

Uebt der galvanische Strom lange seine Wirkung auf eine Auflösung eines erdigen Salzes aus, so wird die Basis desselben nach und nach am Ende des Drathes des negativen Poles niedergeschlagen. Diese Niederschläge scheinen mir nicht ihre Entstehung einer Zersetzung zu verdanken, die das Alkali, welches in unendlich kleiner Menge an dieser Stelle *erzeugt*, zuwege bringt; ich vermuthe im Gegentheile, dafs die Säure des Salzes zerstört oder vielmehr zersetzt wird, woraus folgt, dafs die erdige Basis frey werden mufs.

Anmerkung. Berzelius und Hisinger haben (welches ich damals, als ich dieses 1805 in Rom schrieb, nicht wufste) diesen Versuch früher und viel genauer mit einer Menge Salze angestellt und gezeigt, dafs die Basis sich am negativen Pol nach und nach ansammelt, während die Säure sich an den positiven Pol hinbegiebt. So leicht diese Thatsache (die auch später von Davy bestätigt worden) sich nach meiner gleich hier folgenden Theorie erklären läfst und so sehr sie dieselbe bestätigt, so scheint es doch damals weder Herrn Berzelius noch Hr. Hisinger im mindesten eingefallen zu seyn, die Zersetzung durch einen *continualischen und wechselseitigen Austausch der Elemente des Salzes* (*oder auch des Wassers*) zu erklären. M. s. Neues Allg. Jour. d. Chemie von Gehlen. B. I. p. 148. — Davy hat zwar nachher diese Theorie allerdings aufgenommen und weiter verbreitet, aber wohl zu merken, ein ganzes Jahr *später* nachdem dieser mein Aufsatz in Rom 1805. gedruckt und mehrere Monate *später*, nachdem derselbe aufs neue in den Annales des Chimie in Paris abgedruckt wurde. M. s. u. vergl. Annal. de Chimie Avril 1806. und Davys Abhandlung im Journ. f. d. Ch., Phys. etc. von Gehlen B. V. p, 29. u. folg. oder auch im 63sten Band de Annales d Chimie 1807.

Die Glasröhren welche mir dazu dienten die Auflösungen aufzunehmen, die zu den Versuchen die ich beschrieben habe, nöthig waren, fanden sich oft mit einer metallischen Haut überzogen, welche sich in die Glasmasse hineingeschmelzt hatte, und die sich aus Partickelchen des Metalls bildete, die durch die Wirkung des Apparates von den leitenden Dräthen getrennt worden; so dafs wenn die Enden dieser Dräthe aus Gold oder Silber bestanden, die Glasröhren vollkommen vergoldet oder versilbert wurden.

Cap. II.

Theorie der Zersetzung der Flüssigkeiten mittelst der galvanischen Electricität.

§. 15.

Die Zersetzung des Wassers durch den electromotorischen Apparat beschäftigt schon seit langer Zeit den Scharfsinn der Chemiker und Physiker, für welche diese Erscheinung ein sehr mifslicher Gegenstand ist, weil sie sich schwer mit der bisherigen Theorie über die Natur des Wassers zu vertragen scheint. Man mufs zuerst wissen, ob die beiden Producte an beiden voltaischen Polen von *einem und demselben* Antheile Wasser kommen, oder von *zwei verschiedenen*? und in diesem letzten Falle entsteht die Frage, wo bleibt der Wasserstoff an dem Orte, wo man nichts als Sauerstoffgas entdeckt, und wo bleibt anderseits der Sauerstoff an dem Orte, wo nichts als Wasserstoffgas sich zeigt? (Biblioth. brit. tom. 15. Statique chimique tom. I. p. 216.)

§. 16.

Die Voltaische Säule, die mehr als irgend eine Ehrensäule den Namen ihres Erfinders bleibend in der Geschichte macht, ist ein electrischer Magnet dessen jegliches Element (das heifst jedes Plattenpaar) einen positiven und negativen Pol besitzet. Die Betrachtung dieser *Polarität* hat in mir die Idee rege gemacht, dafs eine *ähnliche zwischen den Elementen des Wassers statt finden könne*, wenn es durch das nämliche electrische Agens in Bewegung gesetzt wird, und ich mufs gestehen, dafs dieser Gedanke ein Lichtstrahl für mich war.

§. 17.

Nehmen wir an, dafs in dem Augenblick des besondern Auftretens von Wasserstoff und Sauerstoff, in diesen beiden eine Theilung ihrer natürlichen Electricität vor sich gehe, (indem sie gegenseitig electrisch erregt werden, durch Berührung, oder durch Reibung des einen Körpers gegen den andern) so dafs ersterer *positiv*, letzterer *negativ* wird, so folgt, dafs der Pol, aus dem unaufhörlich negative Electricität ausströmt, Wasserstoff anziehen und Sauerstoff abstossen mufs, während der Pol der positiven Electricität Sauerstoff anzieht

und Wasserstoff abstöfst *). Wenn also der galvanische Strom eine bestimmte Menge Wasser durchströmt, so wird jedes der beiden Stoffe durch eine anziehende und abstossende Kraft in Bewegung gesetzt, deren gegenseitige Wirkungssphäre nach *einer Richtung* auf die Elemente des Wassers einwirkt, und demnach die *Zersetzung* desselben hervorzubringen im Stande sind.

§. 18.

Der Einfluſs einer jeden Kraft hinsichtlich auf ein Theilchen Wassers, welches in der Richtung des galvanischen Stromes liegt, wirkt *umgekehrt* wie das Quadrat der Entfernung in welcher sie sich äussert. Aber weil die Entfernung jedes Theilchens, welches zwischen den beiden Polen liegt, sich niemals vermindern kann, ohne daſs durch diese Verminderung die Entfernung des anderen Pols anwächst, so wird jedes der beiden Elemente eines solchen Theilchens durch eine beständige Kraft angeregt welche gleich ist der Summe der anziehenden und abstossenden Kraft.

Anmerkung. Die Annahme daſs die Polarelectricität (Galvanismus) umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung wirke, ist grundlos und nicht einmal ganz zuverlässig für die gewöhnliche Electricität erwiesen (M. s. Simon im 28sten Bde. von Gilberts Annalen). Daher dieser Paragraph füglich hätte wegbleiben können.

Das Resultat der Abstossung, obgleich es in der Wirklichkeit da ist, kann nicht wahrnehmbar seyn, wegen des gegenseitigen Einflusses der Elementartheilchen, woraus eine *Wiedervereinigung* derjenigen folgt, die durch die galvanischen Pole abgestossen werden.

§. 19.

Wenn wir jetzt eine bestimmte Menge Wasser betrachten, zusammengesetzt aus Sauerstoff, der durch das negative Zeichen (—) und Wasserstoff, der durch das positive Zeichen (+) bezeichnet werden mag Fig. A., so wird in dem Augenblicke; wenn wir einen Strom *galvanischer Electricität* in dieses Wasser leiten, dieselbe gleichfalls zwischen den *Elementartheilchen* des Wassers erregt, so daſs diese gleichsam das *Komplement des galvanischen Bogens* zu bilden scheinen. Zu gleicher Zeit haben *alle* Theilchen Sauerstoff, welche in dem Wege des electrischen Stromes liegen, eine Neigung nach dem positiven Pole sich zu bewegen, während *alle* Theilchen Wasserstoff, welche auf demselben Wege liegen nach dem negativen Pole zu gelangen streben. Es folgt daraus, daſs wenn ein Theilchen Wasser o h seinen Sauerstoff o der Electricität des positiven Drathes abtritt, sein Wasserstoff h auf der Stelle wieder oxidirt wird durch die Annäherung eines andern Theilchens Sauerstoff O, dessen Wasserstoff h, sich wieder mit r verbindet, u. s. w. Das Nähmliche geschieht, aber

*) Hinsichtlich auf die Verschiedenheit der Substanzen, die am negativen Pole abgesetzt werden, wäre es vielleicht einfacher und auch richtiger nur *eine* anziehende und zurückstossende Kraft anzunehmen, die auf den Sauerstoff wirkt, ohne dem Wasserstoff eine zuzuschreiben.

umgekehrt mit dem Theilchen Wasser PQ, welches, indem es seinen Wasserstoff Q der Electricität des negativen Drathes abtritt, augenblicklich durch Beitritt des Theilchens X wieder hydrogenirt wird, und diese Folge von Zersetzung und Wiedervereinigung der Elemente des Wassers wird so lange statt finden, bis dasselbe vollständig zerlegt worden.

§. 20.

Man sieht leicht ein, dafs hierbei blofs *die* Theilchen Wasser zerlegt werden, die an den *Enden* der beiden leitenden Dräthe liegen, während alle die, die zwischen ihnen liegen, blofs wechselseitig ihre Elemente umtauschen ohne dabei ihre Natur zu verändern. Ich folgere daraus, dafs wenn es möglich wäre im Wasser einen Strom galvanischer Electricität hervorzubringen, so dafs dieser eine *Zirkellinie* bildete, alle Theilchen Wasser, die in diesem Zirkel liegen, zerlegt und augenblicklich wieder zusammengesetzt werden würden; woraus sich denn weiter ergiebt, dafs dies Wasser, obgleich es die galvanische Zersetzung in allen seinen Theilen wirklich erleidet, doch immer *nur Wasser* bleiben würde. (M. s. die erste dies. Abhdlgn. über die chem. Wirks. 46.)

§. 21.

Setzte ich dem electromotorischen Apparate Flüssigkeiten aus, die in mehreren Gläsern vertheilt waren, so bemerkte ich Polarität an den Enden der Metalldräthe die die Flüssigkeiten der einzelnen Gefäfse verbanden (Fig. B.). Enthielten also die Gefäfse Bleizuckerauflösung, erhielt ich Sauerstoff an den Enden A und C während die eben beschriebenen Vegetationen an den Enden b und d entstanden *). Wenn ich die Gefäfse näherte und die Länge des Drathes b c, möglichst verkürzte so zeigte sich die galvanische Polarität dennoch an den Enden des Drathes eben so bestimmt. Denkt man sich den Drath *unendlich klein* so kann man in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht begreifen, wie die Theilchen n und p sich gegenseitig wieder vereinigen und denselben Körper bilden, der so eben erst zersetzt wurde.

§. 22.

Aus dieser Theorie von der Zerlegung des Wassers ziehe ich folgende Schlüsse:

1.) Das Verhältnifs des Wasserstoffs kann nicht zunehmen durch das Theilchen Wasser, welches an den positiven Pol gränzt, weil der Sauerstoff *der ganzen Wassermenge* durch welche der galvanische Strom geht, nach diesem Ziel hinstrebt, während der Wasserstoff sich davon zu entfernen sucht.

---

*) Ich theilte diesen meinen Aufsatz Hrn. Morichini in Rom mit. Dieser geschickte Chemiker hat ein ähnliches Resultat erhalten, als er das Gas untersuchte, welches sich entwickelt, wenn die Gefäfse blofses Wasser enthielten. Die Enden A und C entbanden Sauerstoffgas, b und d Wasserstoffgas.

b.) Eine Oxidation in der Gegend des negativen Poles ist eben so unmöglich weil der Wasserstoff der ganzen Wassermenge dahin angezogen wird, während der Sauerstoff von ihm abgestossen wird.

c.) Selbst wenn die Elemente des Wassers keines andern Verhältnifses ihrer Zusammensetzung fähig wären *) als des in welchem sie Wasser bilden, so würde dies eben so gut auf die beschriebene Weise zerlegt werden, es würde dabei weder Oxidation noch Hydrogensation, weder Säure- noch Alkalibildung statt finden.

§. 23.

Die Erzeugung einer Säure am positiven Pole, und eines Kali am negativen in Wasser auf welches die galvanische Electricität wirkt, unterstützen ebenfalls die aufgestellte Theorie, denn erstere mufs man, der Analogie nach, einer Oxidation, letztere der Gegenwart des Wasserstoffs zuschreiben. (sieh. §. 9).

Wird durch Lackmustinktur ein galvanischer Strom geleitet, so röthet sich dieselbe beim positiven Pole und wird wieder blau, wenn man die beiden Pole umwechselt, aber diese Resultate lassen sich erklären durch den Einfluß des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Augenblick ihrer Entstehung auf den färbenden Stoff, und beweisen keineswegs die Säure und Alkalibildung an den Polen der Säule.

Anmerkung. Richtiger läfst sich dies Phänomen aus der Trennung der Bestandtheile der Neutralsalze ableiten, welche stets, sey es auch nur in geringer Menge im Lackmus enthalten sind. Davy hat durch genaue Versuche in neuern Zeiten gezeigt, dafs im *reinen* Wasser weder eine Säure am positiven Pole noch ein Alkali am negativen Pole erzeugt wird. M. s. Schweigg. Journ. IV. 314.

Wenn mein Apparat einige Tage in Thätigkeit war, so wurden die Tuchscheiben, die mit einer Auflösung von Kochsalz getränkt waren, hier und da mit einer salzigen Efflorescenz bedeckt, welche aus Natrum bestand das mit Kohlensäure, die es aus der Luft angezogen, verbunden war.

§. 24.

Die polarische Anordnung so wie sie zwischen den Elementen des Wassers statt findet, wenn es den Einfluss des galvanischen Stromes erleidet, mufs auch zwischen den Elementen jeder andern Flüssigkeit statt finden, wenn sie durch dieselben Kräfte zerlegt wird. In den Metallauflösungen findet die galvanische Electricität zwischen den Elementen des Oxides statt, dessen Sauerstoff nach den positiven Polen wandert, während sich das Metall am negativen Pole absetzt. Obgleich die Säure auf die metallischen Theilchen, die sie aufgelöst

---

*) D. h. Wenn es weder ein *oxigenirtes* noch ein *hydrogenirtes* Wasser gäbe, welches eigentlich auch gar nicht vorkömmt, indem das also genannte doch nur ein Wasser ist, das entweder mit Sauerstoff*gas* oder mit Wasserstoff*gas* geschwängert ist.

enthielt, einwirkt, so wird sie dennoch von ihnen *ab*-, und nach dem positiven Pole hingeleitet, so dafs die Reduction dessen ungeachtet statt findet.

Anmerkung. Da die Gegenwart des Wassers bei allen chemisch galvanischen Zersetzungen absolut erforderlich ist, so scheint es vielmehr, dafs alle diese Zersetzungen *nur durch die des Wassers vermittelt* werden und dafs dabei die *Elemente* dieser Flüssigkeit vorzüglich wirksam sind.

Ich füllte eine gekrümmte Röhre mit zwei verschiedenen Metallauflösungen an, so dafs eine jede ohne sich mit der andern zu vermischen, die Hälfte der Röhre einnahm, und beide nur in der Mitte in Berührung waren *). Liefs ich so durch beide Flüssigkeiten einen galvanischen Strom hindurch gehen, indem der negative Pol bald in die eine bald in die andere Metallauflösung zu stehen kam, so wurde er immer *nur mit demjenigen reducirten Metalle belegt, in dessen Auflösung er sich unmittelbar befand.*

Wenn wir ausser dem Sauerstoff noch einen andern Stoff kennen würden, der durch den positiven Pol aus Flüssigkeiten, die durchaus *keinen* Sauerstoff enthalten und dennoch mittelst der Säule zersetzbar sind, hervorgerufen würde, so könnte man diesen Versuch auch auf ihn anwenden. Ein ähnliches Resultat würde unläugbar zeigen, dafs dasjenige Theilchen Wasser welches am negativen Pol zersetzt wird, seinen am positiven Pol erscheinenden Bestandtheil *nicht unmittelbar* diesem Pole zusendet, sondern dafs dieser letztere Bestandtheil, wie gesagt, durch eine *continuirliche Zersetzung aller auf dem Wege des galvanischen Stroms befindlicher Wassermolecülen* am positiven Pole wahrnehmbar wird, welches der Theorie vollkommen entsprechen würde, die ich hier der Untersuchung der Gelehrten vorzulegen wage.

Anmerkung. Die Annalogie der Zersetzung der Neutralsalze aus ihren Auflösungen in Wasser, mittelst der Säule, spricht übrigens deutlich genug für die Richtigkeit der eben entwickelten Theorie. Wenn z. B. in einer wie ein $\overset{a}{b}\!\!\overset{\diagup}{\diagdown}\!\!\overset{c}{}$ gekrümmten Glasröhre in dem Schenkel a essigsaure Barytlösung und in dem Schenkel c schwefelsaure Kalilösung mit Vorsicht hinein gebracht werden, so dafs sich beide Lösungen nicht vermengen und in b einen gemeinschaftlichen Berührungspunct haben, und nunmehr in a der negative Pol, in c der positive Pol der Säule gebracht wird, so wird ersterer nicht gleich anfangs Kali, sondern *Baryt* abscheiden, und erst wenn dieser abgeschieden worden, kann, nach noch sehr langer Einwirkung (etwa nach mehreren Tagen), auch Kali am negativen Pole erscheinen. Eben so wenig wird am positiven Pol gleich anfangs Essigsäure, sondern Schwefelsäure erscheinen und erst wenn diese abgesondert worden, kann zuletzt, nach hinlänglich langer Zeit, auch erstere sich zeigen. Es verdient jedoch dieser Versuch auf ähnliche Art mit flüssigem

*) Man kann das leicht bewerkstelligen, wenn man zwei Auflösungen von verschiedener Farbe nimmt, wie z. B. essigsaures Blei, und salpetersaures oder noch besser schwefelsaures Kupfer.

Chlorinschwefel oder *Chlorinphösphor* und Wasser wiederholt zu werden, wobei zu beobachten, ob, wenn der positive Pol in die Chlorinverbindung getaucht ist, sich *Chlorin* oder *Sauerstoff* absondert, und ob, wenn der negative Pol darin ruht, sich *Schwefel*, *Phosphor* oder *Wasserstoff* daselbst abscheidet. Indefs scheinen leider diese Chlorinverbindungen *durch den galvanischen Strom nicht zersetzbar* zu seyn, wie sich dies aus Davys Versuchen in Schweigg. Journal B. III. p. 106. ergiebt.

Der *Schwefelalkohol* wäre vielleicht anwendbar? — Man könnte zwar noch annehmen, dafs jedes der Elemente welches von jedem der Pole abgestossen wird, d. h. welches daselbst nicht erscheint, gerade in der *Mitte der Flüssigkeit* (nämlich in b der wie ein $\frac{U}{b}$ gekrümmten Röhre) dem andern *begegnet* und sich *daselbst* mit ihm *chemisch wiedervereinigt*. Die Annahme aber einer solchen *electrochemischen actio in distans* und einer so *glücklichen Begegnung auf halbem Wege* der beiden so eben erst abgeschiedenen Elementartheilchen, scheint mir indes so *absurd* und *unverträglich* mit allen *chemischen* und *electrochemischen Verwandtschaftsgesetzen*, dafs ich mich gar nicht bei der Wiederlegung derselben aufhalten mag. —

VIII.

Vorerinnerung.

Patet omnibus veritas nondum est occupata: multum ex illa etiam futuris relictum. —

L. An. Senec.

Ritter, Nickelson und v. Arnim haben zuerst die *galvanische Natur* der in metallischen Auflösungen durch gewisse Metalle bewirkten Metallniederschläge richtig erkannt. (Ritters Beiträge B. I. p. 279. Jena 1800, Nickelsons Journ. Vol. IV. p. 473. und Gilb. Annal. B. VIII. p. 314 in der Anmerkung v. Arnim in Gilberts Annalen VIII. p. 189. Jahrg. 1801.) Keiner von ihnen wagte es jedoch das *Wie* des Processes bestimmt und deutlich zu erklären von Arnim (a. a. O.) spricht bei dieser Gelegenheit ganz kurz von *Leitung eines Materialen*, von *Oxigenleitung*, welches aber so dargestellt, eher Dunkelheit als Helle über die Sache verbreitet. Bucholz entdeckte 1804, dafs eine metallische Auflösung, über welche man vorsichtig eine Schicht Wasser gegossen wenn man durch beide Flüssigkeiten ein langes Stäbchen von demselben Metalle gesteckt hat, welches sich in der Auflösung befindet, regulinisch das gelöste Metall an diesem Stäbchen aussondert, welches letztere zugleich in der obern wässrigen Flüssigkeit oxidirt wird (Gehlens N. allg. J. III. 324 und p. 423).

Ritter erkannte 1805 auch hier den Galvanismus als Hauptagens und zeigte, dafs in der Bucholzischen Vorrichtung zwei Leiter der zweiten mit einem der ersten in Verbindung stehen, und eine wirksame galvanische Kette bilden (Gehlens N. allg. J. IV. p. 253).

Sylvester brachte 1806 eine Silberauflösung in eine Glasröhre, deren unterer Theil mit einem Stück Blase verbunden war, stellte diesem untern Theil in verdünnte Salzsäure und tauchte nun in letztern einen Zinkstab, an dessen anderem Ende ein Platindrath in Berührung war, welcher mit seinem entgegengesetzten Ende bis in die Silberauflösung hinabreichte. Das Silber wurde auf diese Art von Platindrath regulinisch abgeschieden; ein Versuch der dem früher von Wollaston angestellten analog ist (Biblioth. brit. T. XVIII) nur mit dem Unterschiede, dafs Sylvester zwei verschiedene Flüssigkeiten anwandte und sie beide, jedoch nur *scheinbar* mittelst der nassen Blase von einander zu trennen suchte. Er glaubte aus diesem Versuche schliefsen zu dürfen dafs der Wasserstoff des Wassers vom Zinke unsichtbar durch die Flüssigkeit und Blase hindurch zum Platindrath hinüber geführt werde. Diese Annahme bedarf aber nunmehr, seit die Theorie der galvanischen Wassersetzung in dem vorhergehenden und die Anwendung derselben auf das Phänomen der Metallniederschläge in nachfolgendem Aufsatze (1805 und 1807) von mir geliefert worden ist, keiner anderweitigen Widerlegung. Anmerken will ich nur, dafs Blase, die, wenn sie auf der einen Seite benetzt wird, nach und nach auf der andern *feucht* wird und durchaus nicht im Stande ist Flüssigkeiten durch ihre Zwischenstellung absolut von einander zu trennen. Hätte Sylvester statt der nassen Blase lieber eine unten hermetisch geschlossene, aber mit einem feinen *Risse* versehene, Glasröhre angewendet, so würde er die beiden Flüssigkeiten mit mehr Grund als von einander getrennt (obwohl auch dann nicht *absolut* getrennt) haben betrachten können. Dann aber würde der *Rifs* in der Glasröhre selbst, oder vielmehr die sich allmählig hineinziehende *dünne Wasserschicht eine Polarität* angenommen haben (Man sehe den Aufsatz Zersetzung des Wassers durch Wasser). Als ich den nachfolgenden Aufsatz schrieb, war ich noch zu jung und zu unerfahren in der Chemie, als dafs ich alle die angeführten Arbeiten meiner Vorgänger zu kennen vermocht hätte. Dies mag aber gerade dazu beigetragen haben, dafs ich einen eigenthümlichen und von ihrer Art zu experimentiren ganz unabhängigen Gang eingeschlagen habe.

Der letzte Paragraph in nachstehendem Aufsatz beweist, dafs ich schon 1807 die *electrochemische Ansicht des Verbrennungsprocefses* aufgestellt habe; eine Ansicht die mehrere Jahre *später* von *Berzelius* (Schweigg. Jour. VI. 119). weiter ausgebreitet worden und letzterem gemeiniglich zugeschrieben wird. Uebrigens haben selbst in den frühesten Zeiten einige Philosophen die Analogie zwischen Blitz und Flamme dunkel geahnet. So sagt z. B. Seneca (Natural. Quaest. Libro II. Cap. 21). „Fulmen *ignem* esse; et aeque fulgurationem: quae nihil aliud est, quam *flamma:* futura fulmen, si plus virium habuisset. . . . . Esse illum *ignem* calor ostendit; etc.

Ueber den Einfluſs der galvanischen Electricität auf Metall-Vegetationen.

(Uebersetzt aus den Annales de Chimie LXIII. p. 5. 1807.)

„Mutante natura ex aliis quaedem in alia.“ *Plin.*

§. 1.

Die Fällung der Metalle aus ihren Auflösungen mittelst anderer Metalle hat so viel Aehnlichkeit mit den chemischen Wirkungen der *galvanischen Electricität*, daſs man durchaus in allen diesen Erscheinungen, *eine und dieselbe Ursache* anerkennen muſs. Es sey ZY eine gläserne Röhre mit wässriger Bleizuckerauflösung gefüllt, Z ein Stück Zink, dessen unteres Ende in die Flüssigkeit hinabreicht, und das durch irgend ein Mittel oben an der Röhre befestigt ist. Ich nehme an, daſs die äussersten Enden des Bleibaums bis M gelangt sind, und werde gleich nachher beweisen, daſs sein Wachsen durch unmittelbare *Anreihung* der metallischen an die vom Zinke *entferntesten* Zweige geschieht. Betrachten wir nun ein Theilchen Bleioxyd om, welches im unteren Theile der Flüssigkeit, die hier noch *nicht zersetzt* worden, unmittelbar an den vom Zink *entferntesten* Zweigen ruht. In dem Augenblick der Zersetzung, da sich das Metall M hier absetzt, muſs sein Sauerstoff O frei werden, und in demselben Augenblicke macht auch die Oxidation des von diesem Theilchen MO entfernten Zinkes Z weitere Fortschritte. Es frägt sich daher:

1.) Wird dieses Theilchen Sauerstoff O, durch irgend eine besondere Gewalt, mitten durch die Auflösung hindurch, von M bis nach Z geführt?

2.) Wie wird es dahin geleitet ohne daſs dabei Gasentwickelung bemerkbar ist? oder

3.) was würde aus ihm entstehen wenn es auf seiner Stelle bliebe?

Es würde absurd seyn, anzunehmen, daſs das Theilchen Bleioxid MO sich in Berührung mit dem Zinke Z befunden habe, und daſs nachdem es ihm seinen Sauerstoff O abgetreten habe, das Metall M von Z wieder bis M hinuntergestiegen sey, weil in dem Masse als eine Vegetation sich in einer nicht gar zu weiten Glasröhre bildet, die obere Flüssigkeit, welche den Zinkstab umgiebt, durchaus gar kein Blei, sondern nur essigsaures Zink enthält, da man indessen leicht hier ein gewisses Hinauf und Herabströmen annehmen, oder irgend eine andere Hypothese ersinnen könnte, so will ich versuchen, diese lächerlichen Annahmen durch einen entscheidenden Versuch zu widerlegen, ohne mich in beschwerliche Weitläuftigkeiten darüber auszulassen.

Wenn man eine gläserne Röhre Fig. 2. mit einer salzsauren Zinnauflösung anfüllt, und auf den Boden der Röhre einen kleinen Cylinder Zink bringt, so wird die Vegetation oft die Höhe eines Zolles und mehr noch erreichen, wenn die Auflösung die gehörige Stärke hat. Erst nach diesem ersten Ansatze einer Vegetation werden die verschiedenen Aeste durch ihre eigene Schwere zusammengedrückt werden, und einen verwerrenen Haufen metallischen

Krautes darstellen. Ein Silberbaum wächst ebenfalls sehr symetrisch von unten nach oben, aber diese Regelmässigkeit und Symetrie ist nicht wesentlich und es ist hinreichend deutlich wahrzunehmen, dafs die Fällung des Metalles durch *Juxtaposition* bewerkstelligt wird, um zwei Fragen aufzuwerfen:

1.) Was wird aus dem Sauerstoffe der metallischen Theilchen, welche sich an die äussersten Enden des Baumes anlegen, die am entferntesten vom Zinke sind?

2.) Was wird aus dem desoxidirten Stoffe da, wo er seinen Sauerstoff dem Zinke abgetreten hat *). Man sieht leicht ein, dafs diese beiden Fragen in allen ähnlichen Fällen entstehen müssen, und nicht blofs in dem den ich eben untersucht habe. Der, welcher im ersten Versuche Fig. 1. annehmen wollte, dafs das reducirte Metall von Z nach M das heifst von oben nach unten mittelst seiner Schwere geführt sey, wird dadurch wiederlegt, dafs im zweiten Versuche das Metall M (nachdem es seinen Sauerstoff O dem Zinke Z abgegeben hat, der auf dem Boden liegt) von O nach M geführt werden müsse, das ist aber *von unten nach oben*. Diese beiden Annahmen sind also gerade zu *entgegengesetzt*; und stehen auch übrigens mit dem Gesetze der chemischen Verwandtschaft im Widerspruche, durch welches wir wissen, *dafs sich der Radius der Verwandtschaftssphäre zweier oder mehrerer Körper niemals über die Gränze der gegenseitigen scheinbaren Berührung hinauserstreckt*. Das Lächerliche aller dieser Hypothesen ist also erwiesen; und sie verdienen nicht dafs man sich länger dabei aufhalte.

§. 2.

Es giebt indessen eine gefälligere wiewohl nicht minder falsche Art, die Metallvegetationen zu erklären; nähmlich diese:

Man kann glauben dafs in dem Maafse, dafs sich die aufgelösten metallischen Theile an das Zink anlegen, sie allmählig durch *die verdrängt* werden, welche *von neuem* sich an dasselbe anlegen, und ihm ihren Sauerstoff überlassen. In diesem Fall müfste die *erste* Ablagerung des reducirten Metalles sich beständig von dem *reducirenden entfernen*, und aller *Wechsel der Form* kann einzig und allein *nur* an der Stelle der Vegetation statt finden, die das füllende Metall *unmittelbar* bedeckt. Aber man wird sehen, dafs der Versuch gerade das Gegentheil zeigt. Wenn z. B. die äussersten Zweige des Bleibaums bis C gelangt sind, und man auf der entsprechenden äusseren Seite des Glases ein Zeichen mit schwarzer Tinte gemacht hat, so wird man nach einer viertelstündigen genauen Beobachtung wahrnehmen, dafs sich *neue* Zweige an *jene* anlegen, die *schon vorher da waren*; das Zeichen wird bald durch einen neuen überschritten seyn, aber der Zweig C, der demselben ent-

*) Wir werden gleich sehen, dafs wenn die Vegetation des aufgelösten Metalles angefangen hat, sich nichts beim Zinke absetzt, der dessen ungeachtet sich zu oxidiren fortfährt, dafs aber alle neuen Theile des reducirten Metalles sich entfernt vom Zinke absetzen, das heifst, an die äussersten Zweige des Baumes.

sprach, wird an seiner Stelle stehen bleiben; die Zweige die vom Zinke am *weitesten* entfernt sind, werden dagegen beständig einem Wechsel (durch fortwährenden Ansatz neuer Metalltheilchen) unterliegen, während der Theil des Baumes zwischen dem Zeichen und dem Zinke Z sich nicht im mindesten verändert. Diese Theorie kann daher nicht bestehen, aber man kann aus diesen Beobachtungen den Schlufs ziehen, dafs, wenn eine Schicht des aufgelösten Metalles sich einmal an das fehlende angelegt hat, es hier *unbeweglich* bleibt, so lange der Versuch dauert, und *dafs die neuen metallischen Theile sich an die ansetzen, die sich schon angesetzt haben;* so dafs die Vegetation *nur* an den *äussersten* Enden (d. h. durch Juxtaposition) wächst.

§. 3.

Hat man dies einmal zugestanden, so begreift man leicht, dafs die gegenseitige Anziehung der beiden Metalle, verbunden mit der grösseren Verwandtschaft des einen zum Sauerstoff und zur Säure des andern, allenfalls wohl die Reduction der ersten Theilchen erklärt, aber nicht der folgenden und dafs alle diese Kräfte nicht hinreichen, um diese beiden Fragen zu beantworten. Es bleibt indessen noch eine Zuflucht für den übrig, der annimmt, dafs die gegenseitige Wirkung ein und desselben Metalles hinreichend sey, um die vorzügliche Rolle in den Fällungen der Metalle durch andere Metalle zu spielen. Er könnte sagen, dafs in dem Maafse, dafs sich das aufgelöste Metall an dem ansetzet, welches schon gefällt worden, der Sauerstoff des erstern in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und dafs sich der Zink desselben nach und nach bemächtiget. Indessen kann folgender Versuch dies widerlegen. Füllt man eine Röhre ab. Fig. III. mit salzsaurer Zinnauflösung, und taucht man einen Cylinder Zink Z hinein, so wird das Ende desselben binnen einer halben Stunde sich mit einer schönen Zinnvegetation bedecken. Man löse jetzt die Zweige ab, *ohne sie zu zerstören* (was sich leicht bewerkstelligen läfst, wenn man den kleinen Cylinder geschickt etwas herumdreht) und lasse sie langsam bis C herabsinken, und verhindere indem man die Röhre neigt, dafs sie nicht ganz auf den Boden fallen; es ist dabei nothwendig, dafs der Zink Z in der Auflösung stehen bleibt, wie in Fig. III. In diesem Zustande kann der Apparat *Stunden*, *Tage*, ja selbst ganze *Wochen* stehen, *ohne dafs die Vegetation im mindesten wächst*, *obgleich sie von allen Seiten mit aufgelöstem Zinnoxide umgeben ist.* Wenn man die Vorsicht beobachtet langsam Wasser statt der abgegossenen Metallauflösung in den obern Theil der Röhre zu giefsen, so dafs es sich nicht mit dem salzsauren Zinne vermischt, welches im untern Theile bei b befindlich ist, so kann das Zink lange in diesem Wasser bleiben, ohne sich von Neuem mit Zinnzweigen zu bedecken. Wenn man nun geglaubt hat, dafs die gegenseitige Wirkung eines und desselben Metalles hinreichend sey nur das, welches aufgelöst ist, sich zu *assimiliren*, und wenn man vorausgesetzt hat, dafs der Sauerstoff, den es verloren hat, aufgelöst in der Auflösung bleiben könnte, um nach und nach sich mit dem fällenden Metalle verbinden zu können, so folgt *nothwendig* daraus, dafs in dem beschriebenen Versuche die Theilchen Zinn *fortfahren* müfsten sich anzulegen

und zu reduziren eben so als wenn dieser Theil noch in Verbindung mit dem Zinke wäre. Aber da nach der Unterbrechung durchaus keine Wirkung erfolgt, und der Theil b sich nicht vermehrt, so lange man auch den Versuch dauern läfst, so mufs man natürlich schliessen, dafs die letzte Theorie eben so *falsch* wie die übrigen ist. Dieser einfache Versuch zeigt uns deutlich, dafs das aufgelöste Metall nicht weiter fortfahren kann, sich an die Enden der *Vegetation* anzulegen, wenn nicht *diese* in irgend einem ihrer Theile mit dem *fällenden* Metalle Z *zusammenhängt*. Uebrigens ist es schon bekannt, dafs eine ähnliche Berührung zweier Metalle hinreicht, um einen Strom *galvanischer Electricität* entstehen zu lassen, und dafs in einer Metallauflösung die Wirkungen desselben *gleich* sind denen die man bei der Fällung der Metalle durcheinander beobachet, dies beweist demnach, dafs diese Erscheinung von einer *gleichen Ursache* abhängt. Die folgenden Versuche bestätigen diesen Schlufs.

§. 4.

Ich füllte die Hälfte einer dünnen Röhre; die 6 Zoll hoch und etwas mehr als 3 Linien im Diameter weit war, mit einer concentrirten Auflösung des salpetersauren Kupfers. Darauf gofs ich sehr behutsam eine reine, völlig neutrale, aber verdünnte Auflösung von salpetersaurem *Silber* in die obere Hälfte. Ich mischte aus Vorsicht diese letzte Flüssigkeit mit etwas Alkohol, um ihre specifische Leichtigkeit zu vermehren und es gelang leicht beide Flüssigkeiten in *Berührung* zu setzen, *ohne* dafs sie sich mit einander *mengten* *). Bis zur Mitte der letztern Flüssigkeit, also ungefähr 1 1/2 Zoll von der erstern senkte ich einen kleinen Kupfercylinder, welcher nicht ermangelte das Silber metallisch niedergeschlagen in der Form von sehr zarten und feinen Verästelungen. Diese Silberblumen näherten sich nach und nach der blauen Kupferauflösung, und 24 Stunden nachher, nachdem sie dieselbe erreicht hatten, hatte ich die angenehme Ueberraschung ihre Spitzen mit *Kupfer*theilchen bedeckt zu sehen, deren Farbe völlig verschieden war, und die mit dem Silber nicht verwechselt werden konnten; der Dianenbaum, der in diesem Versuche in den Gärten der Hesperiden verpflanzt zu seyn schien, wurde während vier Tage, noch um 3 Linien länger, welche Verlängerung aus *Kupfer* bestand. Als ich den Versuch wiederholte, bediente ich mich eines Cylinders von *Zink* und dann geschah die Fällung des *Kupfers* an den *Enden* der *Silber*zweige, weit *schneller*. Es folgt daraus deutlich:

1.) Dafs die Vegetation der gefällten Metalle sich durch *Aneinanderlegung* ihrer Theilchen bildet,

2.) dafs, weil weder das Kupfer, noch das Silber, *einzeln* genommen, die Fähigkeit besitzen das im salpetersauren Kupfer enthaltene Metall zu reduziren; dafs diese beiden Metalle *nur* durch den Strom *galvanischer Electricität* dazu fähig geworden sind, welcher

*) Der untere Theil der Röhre hatte eine schöne blaue Farbe, die darüber schwimmende Flüssigkeit war wasserhell.

durch ihre *wechselseitige Berührung* entstehen mufste. Ein neuer Beweis der Richtigkeit dieses Schlufses ist folgender: Man bringe eine Kupfer- und eine Silberplatte, beide gut gereiniget, an einer Stelle mit einander in Berührung und tauche die entgegengesetzten Enden beider Metalle in die Auflösung eines *Kupfer*salzes, so dafs ungefähr der Zwischenraum von einem Zolle zwischen ihnen bleibt. Wenn man sie nach 24 Stunden heraus zieht, so wird das *Silber* sehr deutlich mit einer *kupfernen* Haut bedeckt und das andere Metall *oxidirt* seyn*). Um dies Resultat merklicher zu machen, legte ich zwischen eine silberne Münze und eine kupferne Platte (beide gut gereinigt) ein wenig leicht angefeuchtetes salpetersaures oder schwefelsaures Kupfer. Nachher band ich, oder besser noch preſste ich sie in diesem Zustande zusammen und liefs sie einige Stunden ruhig liegen. Wenn man sie nachher trennt, so findet sich das *Silber* mit einer metallischen *kupfernen* Haut bedeckt, die durch ihre Farbe kenntlich genug ist. Es ist sehr merkwürdig dafs man sich auch eines *alkalischen* oder *erdigen Salzes* bedienen kann, statt eines Kupfersalzes, man sieht aber leicht ein, dafs alsdann die Saure des Salzes, die vom Kupfer (dem + Metall) angezogen wird, dasselbe auflöst und hierauf es aufs Silber (dem — Metall) absetzt. Es folgt aus allen diesen Thatsachen dafs die galvanische Electricität, erregt durch die Berührung zweier Metalle, hinreicht, um die Fällung *eines* aufgelösten *Metalles* (wenigstens des positiv - (electrisch) sten von den zur Fällung angewandten) zu bewirken, *welches* durch *keines* dieser beiden Metalle *einzeln* genommen, gefärbt worden wäre.

§. 5.

Jetzt wären noch die beiden Fragen im ersten §. aufzulösen. Vielleicht werden meine Leser gemerkt haben, dafs diese Fragen beinahe die nämlichen sind, die sich uns bei der Wasserzersetzung aufdringen und dafs alle auf dieselbe Art gelöst werden können. Ich glaube daher es sey nothwendig in wenigen Worten die Theorie aus einander zu setzen welche ich von dieser letztern Erscheinung in einem kleinen Aufsatze gegeben habe (d. i. d. vorhergehende) der auch in den annales de chimie, Avril 1806 zum zweitenmale abgedruckt worden ist. Ich habe hier bewiesen, dafs Wasser, durch welches ein galvanischer Strom geht, am positiven Pole oxidirt und am negativen Pole hydrogenirt wird. Obgleich man durchaus das *Gegentheil* vermuthet hatte, obgleich man gesagt hatte, dafs es weder oxidirt noch hydrogenirt wird, so scheinen mir doch meine neuern Versuche den Satz zu bestätigen, den ich aufgestellt habe. Von diesen will ich blofs zwey erwähnen.

---

*) Wollaston, der zuerst den chemischen Einfluſs zweier Metallplatten die in verschiedene Metallauflösung getaucht worden, beobachtete, glaubte eine von beiden müsse die Eigenschaft, besitzen, das aufgelöste Metall allein für sich zu fällen, damit das andere sich auch damit bekleiden könne (nach ihm, *zu Folge einer leitenden Kraft.*) Biblioth. brit. T. 18. N. I. p. 30. Indessen ist dies *nicht nothwendig*, wie der Versuch zeigt, den ich angeführt habe und man kann selbst in wenigen Minuten Zink reduciren, indem man angefeuchtetes schwefelsaures Zink zwischen eine kupferne Zinkplatte thut.

1.) Die Auflösung des geschwefelten Baryts in Wasser setzt, wenn sie dem Einflusse des electromotorischen Apparates ausgestellt wird, eine reichliche Menge eines weissen Niederschlages am positiven Pol ab, welcher alle Kennzeichen des *schwefelsauren* Baryts hat, während die Flüssigkeit am negativen Pol nach und nach hellerer endlich ganz entfärbt wird.

2.) Wenn der galvanische Strom eine alkalische Auflösung des Indigo durchstreicht, die mittelst eines desoxidirenden Körpers hervorgebracht worden, so bildet sich sogleich um den Zinkpol ein Niederschlag von prächtiger blauer Farbe, welcher sich wiederum ohne alle Farbe völlig aufzulösen vermag, wenn man die Stellen der beiden Pole verwechselt. *)

§. 6.

Das Wasser wird eine wahre Rittersche *Secundar-Säule*, wenn es den Einfluss des galvanischen Stromes erduldet. Man braucht sich nur in dieser Hinsicht der Beobachtung Voltas zu erinnern, dafs ein Blatt feuchten Papiers, dessen beide Enden die Pole der Säule berühren, während einiger Minuten die erhaltene Ladung *behält*, selbst wenn es mit dem Apparate nicht mehr in Berührung ist. Das reine Wasser, das in einer gebogenen Röhre enthalten ist, die sich im Kreise der Säule befindet, behält auch, meinen Beobachtungen zufolge, während eines kurzen Zeitraums, die Fähigkeit die Muskeln eines präparirten Frosches zusammenzuziehen. Ich glaube also dafs die galvanische Zersetzung auf folgende Art statt findet. Denken wir uns Fig. IV. einen Wasserfaden, der aus drei integrirenden Theilchen besteht, deren jedes zusammengesetzt sey aus Sauerstoff, durch $\overset{o}{o}$ bezeichnet und aus Wasserstoff, durch h bezeichnet, und merken wir wohl, dafs das was man von diesem Faden behaupten wird auch auf alle andere Flüssigkeiten angewandt werden kann.

In dem Augenblicke, da man einen Strom galvanischer Electricität hineinleitet, wird die *polarische* Anordnung der *Elementartheilchen* dieses Wassers rege, so dafs sie gleichsam das *Complement* des polarisch wirksamen *Bogens* werden indem sie letztere zum *Zirkel schliessen*. Da der Sauerstoff durch den Zinkpol (+) angezogen wird und der Wasserstoff durch den Kupferpol (—), so mufs man natürlich schliessen, dafs jeder dieser beiden Stoffe im Augenblicke seiner Entstehung, einen electrogalvanischen Zustand annimmt, der dem des Poles, durch den er angezogen wird, *entgegengesetzt* ist, und da man diesen Schlufs auf *allé* Theilchen des Wassers ausdehnen kann, die auf dem Wege des Stromes liegen, so folgt daraus, dafs bei je zweien und zweien die gleichartigen Stoffe sich zurückstossen; während die fremdartigen sich wechselseitig anziehen **) So dafs wenn der Sauer-

---

*) In diesen Versuchen hatte ich die Pole (so nenne ich die Enden der leitenden Dräthe) nur vier bis fünf Linien unter die Oberfläche der Flüssigkeit gestellt.

**) Die Idee dieser Polarität, die der, die in der Säule herrscht, ähnlich ist, läfst wohl nicht zu,

toff $\overset{o}{o}$ in den Zustand der elastischen Flüssigkeit übergeht angezogen durch den positiven Pol sein Wasserstoff h das ähnliche h′ zurückstöfst und sich mit dem Sauerstoff $\overset{o'}{o'}$ des nächsten Theilchens Wassers verbindet; zu gleicher Zeit setzt das zurückgestossene h′ das gleichartige h″ in Bewegung, und verbindet sich selbst mit dem Sauerstoff $\overset{o''}{o''}$ des dritten Theilchens Wassers, dessen Wasserstoff h″ endlich den gasförmigen Zustand annehmen mnfs, weil es in *unmittelbarer Berührung* mit dem negativen *Pole* (—) ist. Man sieht leicht ein, dafs während dieser ganzen Wirkung blofs die Theilchen Wasser in Gas verwandelt werden, dio an den *Enden* der leitenden Fäden liegen, während dafs *alle andere*, die zwischen ihnen liegen, blofs wechselseitig ihre *Elemente umtauschen*, ohne ihre Natur zu verändern. Diese Theorie ist im völligen Einklange mit den Thatsachen, welche unbezweifelt beweisen, dafs das Wasser am *positiven Pole oxidirt* und am *negativen Pole hydrogenirt* wird; denn weil der Sauerstoff der ganzen Wassergemenge, die vom galvanischen Strome durchstrichen wird, unaufhörlich nach dem Drathe der positiven Electricität strebt, und ein gleiches mit dem Wasserstoff zum Drathe der negativen Electricität statt findet, so folgt daraus unzweideutig, dafs das Wasser am Zinkpole oxidirt und am Kupferpole hydrogenirt werden mufs, welches mit der Erfahrung vollkommen stimmt.

§. 7.

In dieser Theorie einer chemischen Erscheinung verträgt sich alles mit den Gesetzen der *chemischen Anziehung*, deren *Thätigkeitsphäre* sich einmal *über* die Gränze der gegenseitigen *scheinbaren Berührung* hinauserstreckt. Die *Resultate* dieser, nur in der *Berührung* wirksamen Kraft können indessen in der *Ferne* wahrnehmbar werden, wenn sie auf die angegebene Art, durch *Polarität heterogener Elementartheilchen* und ihren *wechselseitigen Austausch*, *continuirlich* übergeleitet wird. Die elastischen Körper, welche eine ähnliche Beweglichkeit haben, geben uns ein treffendes Beispiel einer *unsichtbar übergeleiteten* Bewegung, welche nur erst in einer gewissen *Entfernung* von dem Punkte ihres Ursprungs *wahrnehmbar* wird. Wenn man eine aufgehängte elfenbeinerne Kugel gegen eine Reihe anderer aufgehängter Kugeln fallen läfst, welche sich untereinander berühren, so wird der, der ersten mitgetheilte Stofs zur zweiten übergeführt, dann zur dritten und endlich zu allen andern, bis die letzte Kugel die Bewegung empfangen hat, und da sie dieselbe *nicht weiter mittheilen* kann, *selbst* mit einer dem ersten Stofse gleichen Kraft fortgeschleudert wird. Dieses in der Mechanik so bekannte Gesetz findet eine glückliche Anwendung bei allen chemischen Erscheinungen, wo von der Wirkung einer Kraft die Rede ist, deren *Erfolge* in der *Ferne* sichtbar werden.

---

dafs die Erklärung welche ich hier gebe, mit irgend einer andern verwechselt werden kann. die denselben Gegenstand betrifft.

§. 8.

Die Theorie der galvanischen Zersetzung des Wassers, die ich eben gegeben habe, ist zugleich die der *chemischen* Metallpräcipitationen durch andere Metalle. Was die Reduction der *ersten* Theilchen des aufgelösten Metalls betrifft, so werde ich davon nur eine Idee aufstellen (man sehe den folgenden Paragraphen) weil Berthollet und Vauquelin diesen Gegenstand schon behandelt haben *) aber nach den oben angeführten Erfahrungen und Schlüfsen, ist es unmöglich länger daran zu zweifeln, dafs zum *allerwenigsten* die *nachfolgende* metallische Vegetation nicht aus einer *electrogalvanischen Polarität* entspringen sollte, welche unter den Elementen der Flüssigkeit erregt wird, nähmlich zwischen dem *fällenden* Metalle und den Enden des *gefällten*.

Die Oxidation und die Reduction, äussern sich hierbei in einer grössern oder geringern Entfernung, nach dem Fortschreiten der Vegetation und der dadurch vergrösserten *Masse*, oder Ueberfluſs des gefällten Metalls, während alle integrirende Theilchen der dazwischen liegenden Flüssigkeit durch diese Polarität einen *beständigen Wechsel ihrer Elemente* erfahren. Wenn man die positive Electricität des *fällenden* Metalles (welches man durch sein Ende Z' (Fig. I.) mit einem empfindlichen *Electrometer* verbinden könnte) *sichtbar* machen wollte, so mufs man bedenken, dafs dies *so lange unmöglich* ist, *als sich dieses Metall in der Flüssigkeit* befindet, und dafs die Reduction desjenigen welches aufgelöst ist, *nur* dadurch erfolgt *weil der galvanische Kreis alsdann geschlossen ist*, und wie eine Säule betrachtet werden mufs, deren *beide Pole*, durch einen *leitenden* Körper *in Verbindung* stehen.

Die schönen Versuche Voltas beweisen, dafs die Berührung zweier Metalle hinreicht, einen electrischen Strom hervorzubringen, und alles, was dieser berühmten Physiker an *Platten* gezeigt hat findet eine vollkommene Anwendung auf die *Elementartheilchen* des *Wassers*. —

Es ist also hinreichend, die Idee einer *electrischen Polarität* deutlich aufzufassen, wenn sie durch die *Polarelectricität* **) in Bewegung gesetzt werden, um vollständig die beiden Fragen des erstern §, zu beantworten.

§. 9.

Wird in Alkohol ein metallisches Salz z. B. Bleizucker aufgelöst, so widersetzt er sich der Fällung des Metalls, das in ihm aufgelöst enthalten ist, sowohl wenn man Zink hineinsenkt, als auch wenn man ihn galvanisirt. Diese Erscheinung scheint mir zu beweisen, dafs die Polarelectricität zwischen den Elementen des *Wassers*, und *nicht* zwischen denen des *Oxides* thätig ist, wie ich letzteres selbst vor einiger Zeit noch glaubte. Jetzt glaube ich dafs das fällende Metall positiv wird durch die Berührung mit dem Sauerstoff des Wassers,

---

*) Essai de statique chimique T. II. p. 421. Annales de chimie T. XXVIII.

**) Dieser Ausdruck möchte wohl sehr geeignet seyn, die *galvanische* Electricität zu bezeichnen.

und dafs es diesem anzieht, weil es sich in einem entgegengesetzten Zustande befindet. Der Wasserstoff im Gegentheil, wird zurückgestossen und zieht den Sauerstoff des metallischen Oxides an, welches durch das Wasser und die Säure aufgelöst gehalten wird, woraus denn endlich folgt, dafs das Metall, welches seines Sauerstoffs beraubt wird, mit seinem vollkommenen Glanze erscheint. Ein Umstand den man bei dieser Erklärung nicht aus den Augen verlieren mufs, aber dessen wahren Werth ich noch nicht beurtheilen kann, ist die *verschiedene Menge des Wärmestoffs*, den die metallischen *Oxide* zurückhalten, es scheint mir wahrscheinlich, dafs diese Menge in jedem Oxid im umgekehrten Verhältnifs steht mit der *Oxidirbarkeit* des im Oxide befindlichen Metalles. Hierüber drückt sich Berthollet in seinem trefflichen Werke: Essai de statique chimique T. II. p. 382 folgendermassen aus:

„Der Sauerstoff behält in seiner Verbindung mit dem Metallen eine grössere oder geringere Menge von Wärmestoff, eben so auch in der, die er mit andern Körper bildet; hievon hängt ein Theil der Eigenschaften ab, welche die Oxide auszeichnen, wenn sie mit brennbaren Substanzen behandelt werden. Die des Goldes, Silbers und Quecksilbers behalten viel Wärmestoff, weshalb ihre Verbindung mit Ammoniak detonnirt, so wohl durch eine schwache Erhöhung der Temperatur, als auch selbst durch Druck. Das Kupferoxid, welches auch durch eine Erhöhung der Temperatur das Ammoniak zersetzen kann, detonnirt hingegen nicht, woraus man sehen kann, dafs der Sauerstoff in ihm weit weniger Wärmestoff enthält. Das Silberoxid detonnirt weit heftiger als das Gold und Quecksilberoxid; es scheint daher, dafs der Sauerstoff im erstern mehr Wärmestoff enthält, als in den andern.“

Brugnatelli, dessen Scharfsinn bekannt ist, wendet wider diese Theorie ein, dafs sich kein Wärmestoff entwickelt, wenn Silber durch Kupfer gefällt wird, und er benützt dies zu Gunsten seiner Theorie vom *Thermoxigen* (Man sehe seine Vorrede zu dem Werke: Elementi di chimeca di L. Brugnatelli *). Diese Beobachtung schien mir anfangs so entscheidend, dafs ich in diesem Punkte ganz die Meinung Brugnatellis angenommen hatte. Als ich indessen einst über diesen interessanten Gegenstand nachdachte, erinnerte ich mich, dafs ein Thermometer, welches unter die Glocke einer Luftpumpe gesetzt wird, kaum merklich durch die Verdünnung der Luft verändert wird; ich dachte daher dafs der Wärmestoff, der sich bei der Fällung der Metalle durch andere Metalle entwickelt, auf ähnliche Weise *so schnell* durch die *umgebenden Körper* entzogen werden kann, dafs er nicht merkbar wird; daher vermuthete ich, dafs man seine Verbreitung verhindern könnte, wenn man das Vo-

---

*) Dort heifst es: „Ma la prova secondo noi pico dirreta ed evidente della medesimezza dello „stato dell' ossigene ne termossidi d'argento e di mercurio coli termossido di rame si é che „questo metallo repristina o sia de termossida l'argento ed il mercurio, tosto cangiasi esso „medesimo in termossido, *sinza alcuna elevazione di temperatura.* L'ossigene passa dunque al rame nello stato di *termossigene*, come isisteva nei predetti metalli.“ M. s. die zweite Ausgabe der Elementi di Chimica di L. Brugnatelli Bavia 1803.

lumen dieser Körper verminderte. Um dies zu erforschen, löste ich reines krystallisirtes salpetersaures Silber, das vollkommen neutral war bis zur Sättigung in Wasser auf und füllte mit dieser Auflösung eine sehr dünne Röhre 108 Millimetres lang und 7 Millimetres breit. Nachdem ich mich versichert hatte, dafs die Flüssigkeit nicht das blaue Papier veränderte, brachte ich auf den Boden der Röhre einen kleinen blanken Kupfercylinder, 14 Millimetr. lang und 7 Millimetr. breit. Sogleich wurde der Cylinder mit einer Silbervegetation bedeckt und indem ich den *entsprechenden* äussern Theil der Röhre befühlte, empfand ich eine *merkliche Wärme.* Nahm ich in einem Versuche statt des Kupfercylinders einen aus Zink, so war der Erfolg noch beträchtlicher, und was mir sehr merkwürdig schien war, dafs in dem Maafse, wie der Umfang der Silbervegetation zunahm, ich genöthigt wurde, meine Finger an die *äussersten zuletzt gebildeten Dendriten zu halten*, um die Empfindung der *Wärme* zu spüren. Diese Versuche beweisen, wie es mir scheint, dafs die Menge von Wärmestoff, welche sich bei der Fällung der Metalle durch andere Metalle entwickelt, gleich ist dem *Unterschied*, der zwischen dem Wärmestoff statt hat den das *Oxid* des *reducirten* Metalles enthielt und dem, der durch das *fällende* Metall, welches sich auflöst, zurückbehalten wird.

§. 10.

Es bleibt mir noch übrig zwei Schwierigkeiten zu heben, die man der eben entwickelten Theorie entgegensetzen kann, welche wie es mir scheint, alle chemische Wirkungen der galvanischen Electricität umfafst. Die erste ist diese:

1.) Man hat bemerkt, dafs wenn man zu gleicher Zeit jeden der Pole der Säule in ein besonderes mit Wasser gefülltes Glas taucht, keine Entwickelung von Gas statt findet, weil die Verbindung, die nothwendig zur Entladung der Säule statt finden mufs, *unterbrochen* ist. Um dies Hindernifs zu heben braucht man nur zwei Finger derselben Hand in die beiden Gläser zu tauchen, und sogleich erscheint das Gas an den Polen. Diese Beobachtung war ein Anstofs aller Theorien weil man nicht zu erklären vermochte 1.) was wird aus dem Wasserstoff in dem Glase, in welchem der Zinkpol reinen Sauerstoff entwickelt, und 2.) was wird aus dem Sauerstoff in dem Glase, in welchem der Kupferpol nur Wasserstoff entwickelt? Es gehört nur wenig Scharfsinn und eine deutliche Vorstellung von der galvanischen Anordnung der Elementartheile des Wassers dazu, um diese Schwierigkeit so aufzulösen, dafs man darin nur eine neue Bestätigung der Wahrheit der Theorie findet, mit der wir uns beschäftigt haben. Wir wollen zuerst den einfachsten Fall annehmen und uns denken, dafs man die Verbindung zwischen zwei Gläsern mit Wasser vermittelst eines leinenen Fadens oder eines feuchten Papiers gemacht habe. Es ist einleuchtend, dafs in diesem Falle, das *Wasser*, das in diesen beiden Substanzen enthalten ist, nur allein zur Verbindung dient, weil wenn Leinewand und Papier gut getrocknet werden, sie sich wie nicht leitende Körper verhalten, oder doch wenigstens wie sehr schlecht leitende. In diesem Falle könnte also nichts uns irre machen, (es wäre denn der Schein) und die Einwirkung mufs gerade *so*

vor sich gehen, als wenn die Pole in *ein einziges* Gefäfs mit Wasser getaucht worden wären. Denken wir uns nun unsere Finger statt des angefeuchteten Papiers, und bemerken wir, dafs alle muskulösen Theile des menschlichen Körpers mit einer reichen Menge *wässriger Feuchtigkeit* angefüllt sind, deren Elemente eben so gut galvanische Polarität annehmen, und daher denselben Wechsel von Theilchen zu Theilchen eingehen können, wie die des im Papiere enthaltenen Wassers. Diese Betrachtungen reichen hin, um zu begreifen, dafs alles in diesem Versuche der Theorie günstig ist, obgleich es beim ersten Anblick unverträglich mit ihr *scheint*. Die Eigenschaft aller unvollkommenen Leiter, die mit Feuchtigkeit angeschwängert sind, *secundäre Säulen* innerhalb des Wirkungskreises der Voltaischen zu werden, beweist uns die wirkliche *electrogalvanische Polarität* zwischen den *Elementen* des *Wassers;* aber, dafs einzig und allein nur die wässrigen Feuchtigkeiten, mit denen unsere Organe angeschwängert sind, die Verbindung zwischen dem Wasser in zwei verschiedenen Gläsern verursachen, wird dadurch augenscheinlich bewiesen, dafs wenn man für diese Substanzen einen *trocknen* und gut *leitenden* Körper nimmt (z. B. einen goldenen oder platinanen Faden), die Entwickelung von Sauer- und Wasserstoff sich sogleich in *jedem* der Gläser zeigt. (Man sehe den vorhergehenden Aufsatz über die Zersetzung des Wassers u. s. w. §. 21.)

b.) Die zweite indessen weit geringere Schwierigkeit besteht darin, Rechenschaft zu geben von dem Unterschiede den man zwischen der Zersetzung des Wassers durch die Electrisirmaschine, und der durch die Säule wahrnimmt. Bei der ersteren entwickeln sich nach Wollaston beide Elemente, mit einander *vermengt*, während die Säule sie in ihrem *abgesonderten* Zustande und von einander *entfernt* trennt, (m. s. Biblioth. brit. XVIII). Dieser Unterschied entspringt ohne Zweifel daher, dafs im electromotorischen Apparat die beiden electrischen Flüssigkeiten in *unmittelbarer Berührung* sind, woraus eine *ununterbrochene* electrische Polarität folgert, die fähig ist, eine *gleiche* unter den *Elementen* des *Wassers* hervorzubringen, während in allen Electrisirmaschinen und selbst in der Leydner Flasche die beiden Electricitäten immer durch einen *isolirenden* Körper *getrennt* sind, wie durch Glas, Luft, Harz u. s. w. Die isolirte Electricität wirkt in der Entfernung und gleitet mit einer grossen Schnelligkeit über die Oberfläche der *Massen* leitender Körper; das galvanische Fluidum hingegen, welches man besser *polarische Electricität* nennen könnte, wirkt nur in der *Berührung* dieser Körper, indem sie die *Elementartheile* der durch sie *zersetzbaren Flüssigkeiten* in *secundäre Säulen* umwandelt. Diese besondere Thätigkeitsäusserung in der *Entfernung* und in der *Berührung* findet auch zwischen der *Anziehung der Welthörper* und der *chemischen Verwandtschaft* statt, welches um so merkwürdiger ist, da es gar nichts anstossendes hat, das Licht der Sterne, welche einen Theil des Weltalls ausmachen, als eine Wirkung der Electricität zu betrachten.

Es scheint mir sehr wahrscheinlich, *dafs in der galvanischen Zersetzung des Wassers jedes der beiden bildenden Elemente dieser Flüssigkeit sich innig mit dem electrischen Fluidum des Poles verbindet, der es anzieht, und nur erst dadurch scheinen beide in*

den Gas-Zustand überzugehen. Wenn man dahin käme dies zu beweisen, so würde sich auch das Licht, das bei der Verbrennung entsteht, durch die schnelle Vereinigung der beiden frei gewordenen electrischen Fluida erklären lassen. —

IX.

Ueber die Theorie der Metallreductionen des Hrn. v. Grotthuſs und über die Einwendungen einiger Chemiker dagegen, von Heinrich Rose in Berlin.

Anmerkung. Die folgende Abhandlung, die der Verfasser mir zur Benutzung für diese meine Sammlung übergeben hat, rührt von einem meiner Freunde her, einem Sohn des verstorbenen rühmlichst bekannten Berliner Chemikers desselben Nahmens. Während einer peinlichen und langwierigen Krankheit, von der ich noch jetzt nicht befreit bin, noch es auch jemals ganz seyn werde, lernte ich den Verfasser in Mitau kennen. Einer freundschaftlichen Aufforderung von meiner Seite und mehrere Abendunterhaltungen, die ich mit Hrn. Rose über den vorliegenden Gegenstand hatte, verdankt diese Abhandlung ihre Entstehung. Zu krank, um selbst meine Vertheidigung zu übernehmen, gegen einige (meiner Meinung nach eben nicht erhebliche) Einwürfe, die man gemacht hat, um meine in der vorhergehenden Abhandlung entwickelte *electrochemische* Theorie der Metallvegetationen zu widerlegen, freue ich mich es hier durch den Verfasser thun zu können, der nicht nur *meine* Ansichten über diesen Gegenstand benutzt, sondern auch *seine* eigenen Ideen und *Versuche* hinzugefügt hat, welche letztere ich meist alle Tage bei ihm gesehen und für die Richtigkeit derselben bürgen kann. Ich hoffe der Leser wird diese Abhandlung, die sich unmittelbar an die beiden vorhergehenden ihrer Natur nach anschliefst, mit Vergnügen hier vorfinden und bemerke nur noch dafs ich von dem Manuscript des Verfassers nur den Anfang und das Ende weggelassen habe, als welche nicht wesentlich zur Sache gehören.

Theod. Grotth.

Herr Professor *Fischer* in Breslau sucht in einer Abhandlung betittelt; „Kritische Untersuchung „einiger Erscheinungen, welche als Wirkung der galvanischen Action erklärt worden sind, im All„gemeinen und über Metallreductionen auf nassem Wege insbesondere.“ Die Theorie des Herrn von Grotthuſs, die derselbe in der vorhergehenden Abhandlung (über den Einfluſs der galvanischen Electricität etc. . . . .) schon 1807 gegeben hat, zu widerlegen.

Die Abhandlung des Hrn. Professor Fischer ist dem 21sten Bande der Denkschriften der königl. Berl. Akademie der Wissenschaften einverleibt worden. Mir ist bloſs der *Auszug* bekannt, den Herr *Müller* zu seiner Uebersetzung des Werkes: Elemente der Electricität und Electrochemie von *Singer*, beigefügt hat (p. 426 — 452. dieser Uebersetzung).

Hr. Prof. *Fischer* bemerkt bei Gelegenheit der Wiederherstellung der Metalle aus ihrem Auflösungen durch ein anderes Metall, dafs das reducirte Metall sich nicht da, wo der Sauer-

stoff angezogen wird, sondern in entfernten Stellen der schon reducirten Metallblättchen anlege, geschehe der *Krystallisationsanziehung* zufolge; man könne daher so wenig wie bei jeder andern Salzauflösung, wo die Disposition zum Krystallisiren durch Verdunstung an der Oberfläche eingeleitet wird, die Krystallisation aber auf dem Boden des Gefässes geschieht, ein Wandern der Salztheile von der Oberfläche zum Boden wahrnehmen weil das zum Krystallisiren geneigte Salztheilchen an der Oberfläche, bei der Berührung der darunterliegenden Schicht sich wieder mit dem Auflösungsmittel verbindet, wodurch in einem dieser Schicht enthaltenen Salztheilchen sein Auflösungsmittel entzogen und dafs diese Wirkung fortdaure, bis das mit der bereits gebildeten Krystallisation oder mit der zur Krystallisation am besten geeigneten Stelle in unmittelbarer Berührung stehende Salztheilchen seines Auflösungsmittel beraubt wird und sich krystallinisch anlegt.

Ohne förmlich diese Theorie der Krystallisation widerlegen zu wollen (weil dies, da es nicht zu diesem Aufsatze gehört, unpassend seyn würde) bemerke ich nur, dafs sie den Erscheinungen, die man beim Krystallisiren der Flüssigkeiten wahrnimmt, entgegen ist. Wir sehen, wenn diese abgedampft werden, in der Zeit, wenn Krystalle in ihnen anschiefsen wollen, dafs sie sich mit einer krystallinischen Haut bedecken, und dafs Krystalle sich beim Erkalten da ansetzen, wo sie durch Cohäsion angezogen werden, wie durch die Wände und den Boden des Gefäfses oder durch fremde Körper, die man hineinbringt. Wäre die Ansicht des Hrn. Prof. Fischer die richtige, so müfste sich die Salzhaut nicht auf der Oberfläche erzeugen, der Hauptbeweis aber gegen die Ansicht des Herrn Fischer ist: dafs bei der Salzkrystallbildung *keine eigentliche chemische Zersetzung* statt findet, sondern nur eine *Aussonderung des im Wasser vorhandenen Salzes, als solches.* Bei den Metallreductionen auf nassem Wege findet hingegen eine *chemische Zersetzung* statt. Wenn z. B. Blei durch Zink reducirt wird, so wird nicht *Bleisalz*, sondern *metallisches* Blei abgeschieden Wenn also das in der Flüssigkeit gelöste Blei seinen Sauerstoff dem Zinke abzugeben hat, so kann das desoxidirte Bleipartikelchen nicht mehr als in der Flüssigkeit *gelöst* betrachtet werden. Es frägt sich nun, wie gelangt es an die entfernten Blättchen des schon reducirten Bleies? Oder, wenn man den Zink auf den Boden des Gefäfses bringt, und die Vegetation von unten nach oben wachsen läfst (welches zwar nie einen so schönen Erfolg giebt, als wenn das positive Metall in dem obern Theile der Auflösung des negativen steht, indessen doch bei günstigen Umständen eine Vegetation hervorbringen kann, die die Höhe eines Zolles und mehr noch erreichen kann), wie gelangt es gar von unten nach oben? Um das zu erklären, mufs Hr. Fischer, wenn er keine galvanische Ursache gestatten will; eine *unsichtbare Wanderung des Sauerstoffes* annehmen, die nicht nur auf eine ganz willkührliche Annahme beruht, sondern auch vorzüglich defshalb nicht statt finden kann, *weil alle Wirkung aufhört, wenn die Vegetation von Zinke getrennt wird* (was bei einiger Geschicklichkeit gut angeht) *und sie sich noch in einer Flüssigkeit befindet*, die in dem untern Theilen Blei aufgelöst enthält, während der Zink im oberen Theil sich befindet, m. s. die vorhergehende Abhandlung über den Einfluss der galvanischen Electr. etc. v. Grouhufs

§. 3. und die dazu gehörige Figur. Herr Fischer hat mehrere Versuche über diesen Gegenstand angestellt, die seine Ansicht beweisen sollen.

Zinkstäbe von geringer Masse in hinreichend verdünnte Metallauflösungen, die in engen Gläsern waren, gebracht, gaben ihm schönere Vegetationen als dicke Zinkstücke, concentrirte Auflösungen und weite Gefäfse. Ein Zinkblatt mit einer dünnen Spitze in eine Bleiauflösung gesenkt, die in einer Röhre befindlich die nicht gar zu enge (etwa von der Weite eines halben Zolles) war, erregte anfangs eine kleine Vegetation, die aber bald aufhörte, und ungeachtet der noch vorhandenen Bleiauflösung nicht weiter fortwuchs. Der Grund hiervon, meint Hr. Prof. Fischer, kann nur der seyn, dafs unter diesen Umständen nach kurzer Zeit die in die Bleiauflösung gesenkte Spitze des Zinkblattes, statt mit aufgelöstem Blei mit aufgelöstem Zinke umgeben ist, auf welchem das Zink nicht mehr wirken kann. Eine enge Röhre wirkt nach Hrn. Fischer wie ein Haarröhrchen und verhindert durch das Ausströmen der Flüssigkeit, dafs das gebildete aufgelöste Zink sich nicht über dem aufgelösten Bleie abgesondert darstellen kann. Am auffallendsten kann man dies nach Hrn. Fischer wahrnehmen, wenn man in ein ungleichweites mit Bleiauflösung gefülltes Glas ein zugespitztes Zinkblatt in die Mitte und ein anderes in den regulären Raum der Flüssigkeit einsenkt. An dem ersteren findet eine unbedeutendere Reduction statt, welche auch bald aufhört, als beim zweiten.

Dafs eine gehörige Verdünnung der Metallsolution nothwendig ist, um die schönsten Vegetationen hervorzubringen, scheint mir sehr natürlich zu sein, weil in einem concentrirteren Medium die Ansätze sich zu wenig entfernt anlegen und mit ihren Verzweigungen sich verflechten und stören. *Ohne Verzweigungen* sind hingegen diese Vegetationen nicht, sie sind nur zu verworren und zu unbedeutend, um den schönen Metallglanz zu zeigen, den breite Blättchen des reducirten Metalles hervorbringen. Uebrigens beweiset dies auch nichts gegen die Grotthufsche Theorie. — Eine geringe Masse des fällenden Metalles ist deshalb nothwendig, weil der Theil desselben, der in dem Metallsolution befindlich ist, immer mit einer dichteren Lage reducirten Metalles bedeckt wird; doch die Schönheit des Baumes vom Ende des fällenden Metalles an, ist dieselbe, gleich viel ob wenig oder viel des letzteren da ist. In nicht zu weite Gefäfsen können die Vegetationen vorzugsweise nur nach einer Dimension fortwachsen, sie haben also zwar nicht die Breite wie die in weiten Gefäfsen, doch dieselbe Schönheit. Dafs aber Zink in 1/2 Zoll weiten Röhren in Bleisolution gesenkt, kurze bald aufhörende Vegetationen bildet, steht im Widerspruche mit Versuchen, die ich deshalb angestellt habe. Ich habe 3 Fufs lange Röhren von der genannten Weite genommen; ich sah in ihnen den Bleibaum in seinem vollsten Glanze fortwachsen, wenn sie ruhig und etwas geneigt standen, damit die Vegetation durch die immer vermehrte Schwere nicht abreifst. Es geschieht das zwar langsam, es gehören Tage, ja bei langen Röhren Wochen dazu, ehe der Baum seine völlige Gröfse erreicht hat, und alles aufgelöste Blei als solches in der Flüssigkeit verschwunden war; aber die Wirkung kann hier nur in einer Dimension, und daher nicht so beschleunigend statt finden. Ueberhaupt finden Vegetationen statt in Röhren von jeglicher Weite, sie wachsen fort, so lange noch aufge-

löstes Blei in der Flüssigkeit enthalten ist, wenn auch das regulinische Zink ganz mit aufgelöstem Zinke umgeben ist. Es ist dies nur erklärbar durch die Grotthufsche Theorie, nach der von den entfernten aufgelösten Bleipartikeln, wenn sie anfangen, die schon reducirten Bleiblättchen zu berühren eine Zersetzung und Zusammensetzung des Wassers aus seinen Bestandtheilen bis zum regulinischen Zinke (wenn dasselbe auch kein aufgelöstes Bleitheilchen in seiner Umgebung antrifft) statt findet. Wie ist es möglich dies durch blofse Krystallisationsanziehung und einfache chemische Verwandtschaft begreiflich zu machen? In engen Röhren soll nach Hrn. Fischer, da sie wie *Haarröhrchen* wirken, durch das Ausströmen der Flüssigkeit bewirkt werden, dafs der gebildete essigsaure Zink sich nicht über dem essigsauren Blei abgesondert darstellen kann. Dies wäre indessen der Erfolg einer ganz neuen Art von Haarröhrchenkraft. Denn steigt Quecksilber in einer engen Glasröhre, über welches man Wasser geschichtet hat, über letzteres empor? In einem Haarröhrchen, (aber auch nur in einem solchen) kann zwar ausgekochtes Quecksilber, wenn die Röhre vollkommen trocken, rein und unten offen ist und in diese Flüssigkeit getaucht wird, höher hinaufsteigen, als das Wasser, wenn sie in Wasser getaucht wird. Denn dann bildet das Quecksilber, indem es die Glasflächen netzt, eine concare Flüssigkeit, und mufs wie Laplace gezeigt hat emporsteigen, während es in einem gewöhnlichen Haarröhrchen, wenn es mit seinem unten offnen Ende in die metallische Flüssigkeit getaucht wird, niedriger steht, als ausserhalb, weil es dann eine convexe Oberfläche bildet. Nie wird aber das Quecksilber in einer unten geschlossenen Röhre, über welches man Wasser geschichtet hat, über das letztere emporsteigen, und wie sehr ist nun noch eine enge Glasröhre von einem Haarröhrchen verschieden! Eben so wenig wird in einer unten geschlossenen Röhre Wasser von Boden über Alkohol emporsteigen. Dafs aber auch die Vegetationen fortwachsen, wenn z. B. der Zink wirklich ganz und nur allein vom essigsauren Zinke umgeben ist, beweisen die Versuche, die ich zu diesem Endzwecke angestellt habe. Ich liefs in einer Glasröhre ungefähr von der Weite eines halben Zolles, die unten geschlossen war und Bleizuckerauflösung enthielt, vermittelst Zink eine Vegetation von oben nach unten wachsen. Nachdem diese die Länge eines Zolles erreicht hatte, vom Ende des Zinkcylinders angerechnet, liefs ich einen Tropfen einer concentrirten Glaubersalzauflösung neben der Vegetation herablaufen. Ich sah deutlich durch die Fäden, die er bildete, wie er herabsank; doch nicht eher als bis er das äusserste Ende der Vegetation erreicht hatte, verwandelte er sich *plötzlich* in ein *weifses Wölkchen*. Beide Auflösungen, des essigsauren Zinkes und Bleies waren also scharf getrennt, und letztere fieng erst da an, wo die Vegetation endigte, also einen Zoll von Zinke *entfernt*. Ich nahm ferner eine Glasröhre, die an beiden Seiten offen war, füllte sie mit Bleizuckersolution, nachdem ich die untere Oeffnung durch einen kleinen Kork verschlossen hatte, und brachte ein kleines Zinkstäbchen auf den Boden der Röhre. Nachdem ich die Vegetation einige Zeit von unten nach oben hatte wachsen lassen, öffnete ich mit Vorsicht den Kork und liefs einige Tropfen (die in der Röhre ungefähr die Länge der entstandenen Vegetation einnahmen) der im untern Theile befindlichen Flüssigkeit heraus. Ich fand sie

(mittelst Glaubersalzlösung) völlig *rein vom Blei.* Tauchte ich dagegen unmittelbar darauf einen dünnen Körper, den ich vorher mit der Auflösung eines schwefelsauren Salzes benetzt hatte in die obere Flüssigkeit, so sah ich sogleich ein weifses Wölkchen entstehen. Die Vegetation wuchs nach dieser Zeit so lange, bis die letztere Erscheinung nicht mehr statt fand. Diesen Versuch habe ich mit Röhren von verschiedener Weite stets mit demselben Erfolge wiederholt. — Dafs in einem ungleich weiten Gefäfse sich vorzugsweise in dem regulären Raum desselben eine schönere Vegetation erzeugt, ist eine Folge des schon oben angeführten Grundes; sie kann sich nämlich hier nur nach einer Dimension verbreiten, und fällt daher ansehnlicher aus.

Herr Fischer stellte zwei Stäbe, einen Zinkstab und einen Bleistab in eine Auflösung des essigsauren Bleies. Es erfolgte, wenn sich die Metalle ausserhalb der Flüssigkeit berührten nur am Zinke, nicht aber am Bleie eine Reduction. Dasselbe war auch der Fall mit Zink, verbunden mit Silber, Gold; nur Platin bewirkte eine unbedeutende Reduction an sich und nicht blofs am Zinke. Geschah die Verbindung der Metalle innerhalb der Flüssigkeit, so legte sich das reducirte Metall zuerst an das Zink an, bedeckte es ganz und dann erst legte es sich an das zweite Metall sparsam an.

Wenn eine einfache Kette aus zwei Metallen z. B. eine Zinkbleikette in eine Bleisolution getaucht wird, so ist zu bemerken, dafs das Zink schon allein für sich das Blei zu reduciren vermag. Sobald nun das erste Partikelchen Blei reducirt ist, bildet sich nun schon *eine neue Zinkbleikette*, die wahrscheinlich defshalb mehr Wirksamkeit haben mufs, weil im Umfange der Zwischenraum, der Flüssigkeit vom Zink bis zu dem zuerst reducirten Bleiartikelchen *der allergeringste ist*, und eine galvanische Kette um so stärker wirkt, je weniger die Pole von einander in einer leitenden Flüssigkeit (Wasser) entfernt sind. Dafs hingegen *gar keine Reduction* am Blei, Silber, und Golde statt findet, wenn diese Metalle ausserhalb der Bleisolution das Zink berühren, (was übrigens keine andere Wirkung hervorbringt, als wenn sie innerhalb derselben im Contacte sind) stehet durchaus im Widerspruche mit dem, was ich beobachtet habe. Ich sah Bleivegetationen entstehen bei den genannten drei Metallen, nachdem sie ausserhalb der Bleisolution mit Zink in Berührung waren und zwar beim Silber und Golde nach ziemlich kurzer Zeit, nachdem beim Zinke der Anfang einer Reduction sich gezeigt hatte. Dabei zwang ich die Vegetationen an dem negativen Metalle durch die Stellung, die diese gegen das Zink einnehmen, sich durchaus unabhängig von den Vegetationen des Zinkes zu zeigen, so dafs man nicht glauben konnte, als sei erstere Vegetation nur eine Fortsetzung der letztern.

Herr Professor Fischer schichtete über essigsaures Blei eine mit Wasser verdünnte Auflösung des essigsauren Zinkes und steckte in den essigsauren Zink einen Zinkstab, an dessen Spitze ein Bleiblättchen befestigt war, so dafs dieses eben die Oberfläche des essigsauren Bleies berührte. Es geschah lange keine Wirkung, erst nach mehreren Stunden sah er Bleireductionen erfolgen, aber nicht am Blei allein, sondern auch am Zinke, zugleich aber

waren beide Flüssigkeiten in einander geflofsen, und der Zink war daher mit essigsaurem Bleie umgeben.

Ich habe diesen Versuch des Hrn. Profes. Fischer mit vielen Abänderungen wiederholt, indessen ganz andere Resultate als er erhalten. Schichtete ich in einem weiten Glase über Bleizuckerlösung eine Auflösung des essigsauren Zinkes, und senkte einen Zinkstab in letztern, um dessen Ende ein dünner Bleistreifen befestigt war, der bis auf den Boden des Glases reichte, so war es nicht möglich zu verhüten, dafs *etwas Blei* sich nicht mit der Zinkauflösung vermischte. Dann natürlich reducirte sich *etwas Blei* am Zinke, aber die *schönsten und meisten* Vegetationen geschehen am Bleie. In einer Röhre hingegen konnte ich, wenn ich Sorgfalt anwandte, beide Flüssigkeiten so schichten, dafs die obere keine Spur von Blei enthielt.

Zur mehreren Sicherheit mischte ich in den meisten Fällen zu der Auflösung des essigsauren Zinkes etwas Glaubersalzauflösung, auch öfters etwas Alkohol, letzteren um eine grössere specifische Leichtigkeit hervorzubringen. Senkte ich nun in die obere Flüssigkeit einen Zinkstab, an dessen Ende ein Bleistreifen befestigt war, so dafs ersterer mehrere Zoll von der Bleilösung entfernt war, die ich, um ihre Gränze genauer zu erkennen, gewöhnlich gefarbt hatte (z. B. durch gebrannten Zucker) und das Blei ein Paar Linien in die untere Flüssigkeit herabreichte, so sah ich *nur* Reductionen entstehen *an der Bleispitze* und durchaus *keine am Zinke*, ich mochte in noch so vielen Tagen die Einwirkung fortdauern lassen. Indessen erfolgte die Reduction nach ziemlich langer Zeit und in geringer Menge. Dies fiel mir auf, denn ich sah weit schönere und reichlichere Reductionen von Bleie entstehen, wenn ich ein an beiden Seiten offenes Glas, dafs an der Basis mit Blase gut geschlossen war und Bleizuckersolution enthielt in ein Gefafs mit Glaubersalzauflösung setzte, in welchem ein Stück regulinischen Zinkes lag, welches mit einem Bleistreifen verbunden war, der nach Sylvesterscher Art durch die obere Oeffnung des Glases in die Bleizuckersolution hinabreichte. Wurden in einer Röhre essigsaures Zink und Blei über einander geschichtet, und ein Zinkcylinder mit einem Bleistreifen hineingesenkt, so dafs ersterer mehrere Zolle von der untern Flüssigkeit abstand, letzterer hingegen bis an den Boden der Röhre gieng, so war die Reduction des Bleies am Bleie noch unbedeutender, als wenn das Blei nur einige Linien in die untere Flüssigkeit herabreichte, und geschah auf der Gränze beider Flüssigkeiten. Sie unterschied sich *fast gar nicht* von einer Reduction, die entstand, wenn durch beide geschichtete Flüssigkeiten ein blofser Bleistreifen gesenkt wurde. In diesen Fällen war daher die Wirksamkeit einer Bucholzischen Kette kräftiger, als die einer Zinkbleikette, was mir merkwürdig scheint. Der reducirende Erfolg war ein wenig bedeutender, wenn statt des Bleistreifens ein Kupfer oder Silberdrath genommen wurde, obgleich ich weit reichlichere und prächtigere Bleivegetationen entstehen sah, wenn ich den Versuch nach oben angeführten Sylvesterschen Art einrichtete, nur statt des Bleistreifens einen Silberdrath nahm.

Herr Professor Fischer wiederholte den Grotthufsschen Versuch, in welchem eine Kette aus Kupfer und Silber, Kupfer aus dessen Auflösung reducirte, indem nämlich über eine

concentrirte salpetersaure Kupferauflösung eine mit Wasser verdünnte Silberauflösung gegossen und in diese ein Kupfercylinder gestellt wird. Das Resultat war bei Herrn Fischer verschieden, je nachdem die beiden Auflösungen neutral waren, oder einen Ueberschufs an Säure hatten. In ersten Falle wurde durch das in die Silberauflösung gestellte Kupfer ein Silberbäumchen gebildet, worinn sich keine Spur von Kupfer ansetzte; im letztern Falle aber, vorzüglich wenn das salpetersaure Kupfer einen Ueberschufs an Säure hatte, setzte sich an das reducirte Silber, wenn dasselbe die Kupferauflösung erreicht hatte, etwas reducirtes Kupfer an. Dies geschieht nach Herrn Fischer deshalb, weil nun das Kupfer auf zwei übereinander geschichtete in verschiedenen Grade concentrirte und mit einem Ueberschufs an Säure versehene Kupferauflösungen wirkt. Die Reduction ist deshalb nach ihm nicht eine Folge der Kupfersilberkette, sondern einer Bucholzischen Kette, aus zwei flüssigen und einem festen Leiter und das Silberbäumchen dient nur als Verlängerung des Kupferdrathes. Nimmt man hingegen Zink statt des Kupfers zum Eintauchen, so erfolgt die Reduction des Kupfers am Silberbäumchen immer und stärker; weil Zink auch nicht blofs mit der Silberauflösung sondern nach einiger Zeit auch mit der des Kupfers in Berührung kommt, welche er auch im neutralen Zustande reducirt.

So einfach die Erklärung dieses Versuches nach Herrn v. Grotthufs ist, den dieser anstellte, um ihn für seine Ansicht zu benützen, so paradox ist die Aetiologie desselben nach Herrn Prof. Fischer und durchaus anomal allen Phänomenen, die durch Metallreductionen auf nassem Wege hervorgebracht werden. Herr v. Grotthufs betrachtete nämlich ganz einfach die Reduction des Kupfers am Silber als die Wirkung einer Kupfersilberkette, Herr Professor Fischer dagegen als den Erfolg einer Bucholzischen Kette aus zwei verschieden concentrirten Kupferlösungen und einem festen Leiter dem eingetauchten Kupfer, dafs durch die leitende, sich ganz passiv verhaltend sollende Verbindung des reducirten Silberbaums auch auf die untere Lösung wirkte. Es mufs indessen erst bewiesen werden, dafs das Kupfer dem Silber seine Reductionsfähigkeit mitzutheilen vermag. Herr Professor Fischer sagt selbst bei Gelegenheit der Bucholzischen Kette, dafs bei diesen zum dritten Gliede nur das Metall genommen werden mufs, das in der Auflösung oxidirt enthalten ist. Hier ist aber doch nur das *Silber* das Metall, dafs sich in beiden Auflösungen befindet. Dieses für eine blofs leitende Verbindung des eingetauchten Kupfers zu halten, ist eine Annahme, die, da beide Metalle *electrisch entgegengesetzt* sind, *durchaus keine Analogie* für sich hat*). Indessen angenommen, das Silber verhielte sich ganz passiv wie eine Verlängerung des Kupfers, so müfste auch eine Reduction am Silber erfolgen, wenn dasselbe in verschiedene concentrirte Lösungen eines Kupfersalzes gebracht und *ausserhalb* dieser Flüssigkeiten mit

*) Ausgenommen vielleicht die Thatsache, dafs man zu Verbindungen der Pole einer Voltaischen Säule Drähte eines jeglichen Metalles nehmen kann. In diesem Falle ist aber die Anzahl der Platten und die Masse derselben so ungeheuer überwiegend, dafs die Electricität der Drähte für sich allein durchaus gar nicht in Betracht kommen kann.

Kupfer verbunden wäre *). Und endlich, wo bleibt nach der Fischerschen Erklärungsart der Sauerstoff des Kupferoxides, das sich ans Silber ansetzt, und von den oben befindlichen Kupfer oder Zinke mehrere Zolle weit entfernt sein kann? Wie will nun gar Hr. Profes. Fischer den Versuch des Theod. v. Grotthus's erklären, dafs man blofs zwischen eine silberne und kupferne Platte etwas angefeuchtetes Kupfersalz zu legen braucht, um nach einiger Zeit das Silber mit einer kupfernen Haut bedeckt zu sehen? — Dafs die salpetersaure Kupferauflösung saurer sein mufs, wie Herr Fischer behauptet, ist durchaus *nicht nöthig*, ja sogar *schädlich*. Nahm ich eine concentrirte Auflösung des krystallisirten salpetersauren Kupferoxides, so erfolgte die Reduction des Kupfers am Ende des Silberbäumchens ruhig, ohne dafs die geringste Luftentwicklung statt fand. Machte ich hingegen die Kupferauflösung sauer, so erfolgte, nachdem der Silberbaum die Grenze desselben erreicht hatte, keine Reduction des Kupfers, weil sich dieses immer von neuem in der freien Säure auflöste. Manchmal sah ich dabei folgende interessante Erscheinung? Es entwickelte sich ein Strom unendlich kleiner Gasblasen an dem Orte, wo die Silbervegetation die untere Kupfersolution berührte. Diese Blasen vereinten sich oberhalb zu grösseren, färbten die obere Flüssigkeit (die, da die Silbersolution sehr verdünnt angewendet worden war, die ursprünglich weifse Farbe beinahe behalten hatte) smaragdgrün, und zwar so, dafs die untern Schichten mit dieser grünen Farbe gesättigt, die folgenden immer weniger gefärbt, und die oberen noch beinahe ganz weifs waren. Als die Gasentwicklung anfieng schwächer zu werden, fieng auch diese Färbung nach und nach an zu verschwinden. Hier würde also jeder Antheil Kupfer, so wie er sich reducirte, sogleich wieder aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Salpetergas färbte die obere Flüssigkeit, die es durchströmen mufste.

Aus diesen Versuchen glaubt Herr Professor Fischer, dafs die regulinische Darstellung der Metalle aus ihren Auflösungen noch wie vor als die Wirkung der chemischen Verwandtschaft zu betrachten sey. Ich überlasse es dem Unbefangenen, jetzt darüber zu entscheiden, und erlaube mir nur die Frage, ob nicht chemische Verwandtschaft und electro chemische Spannung der heterogenen Partikeln der Körper *identisch* sind?

Den Erfolg der Bucholzischen Ketten erklärt Hr. Fischer gegen Ritter aus ganz bekannten chemischen Gesetzen. Da man Metallsalze fast nie neutral darstellen kann, und viele Auflösungen derselben in Lösungen mit Ueberschufs an Säure und an Grundlage zerfallen, so geschieht nach ihm bei einer Kette aus Wasser, salzsaurem Zinne und Zinne folgendes:

---

*) So nämlich dafs das Kupfer die Flüssigkeit gar nicht berührte und nur allein der mit dem Kupfer verbundene Silberdrath in und durch die verschiedenen Schichten der Flüssigkeit hinabreichte. Man könnte auch noch das ausserhalb der Flüssigkeit stehende Kupfer mit letzterer *benetzen*, so würde doch gar keine Wirkung erfolgen, wenn auch nur eine geringe Unterbrechung statt fände, nämlich zwischen der das Kupfer netzenden Flüssigkeit und der in welcher das Silber ruht.

Theod. Grotth.

die überschüssige Salzsäure wirkt an der Grenze der beiden Schichtungen *) auf das Zinn, löst davon auf, und bildet dadurch eine krystallinische Oberfläche.

Hiedurch sollen die nächsten aufgelösten Salztheilchen versetzt werden in Lösungen mit Ueberschufs an Säure und an Grundlage, von denen die ersten von neuem auf das Zinn wirken, während die überschüssige Grundlage sich durch Krystallisationsanziehung an die krystallinische Oberfläche des Zinnes ansetzet. Die übersteliende Schicht Wasser wirkt nach Hrn. Fischer wahrscheinlich nur dadurch, dafs sie das Zerfallen des salzsauren Zinnes in Lösungen mit Ueberschufs an Säure und an Grundlage befördert. Warum indessen erfolgt *keine Zinnreduction*, wenn salzsaures Zinn mit einem gleichen Volumen Wasser nicht geschichtet, sondern gemischt wird? Und dann kann man auch saure salzsaure Zinnlösung mit vielem Wasser mischen, ehe sich salzsaures Zinn mit Ueberschufs an Grundlage absetzet und in diesem Falle ist ungefähr nur ein gleiches Volumen wie das der Metallauflösung nöthig. Endlich auch besteht dieser Ueberschufs an Grundlage nicht aus regulinischen Metalle, sondern aus Oxidul, welches sich ohne desoxidirt zu werden, wozu kein Grund vorhanden, nicht als Zinnkrystalle darstellen kann. — Bucholz hat Ketten dieser Art auch bei Metalllösungen hervorgebracht, die durchaus nicht vermittelst Wassers in Lösungen mit Ueberschufs an Säure und an Grundlage zerfallen, wie beim salpetersaurem Silber, salpetersaurem Kupfer, salpetersaurem und essigsaurem Bleie, salzsaurem Zinke (Gehlens Journal der Chemie 5. pag.)

Im letzten Abschnitt seiner Abhandlung sucht Herr Professor Fischer zu ergründen, welches die Bedingungen sein müssen, wenn eine einfache galvanische Kette aus zwei festen und einem flüssigen Leiter Metallreductionen hervorbringen könne. Er sucht zu erforschen, ob hier nicht die chemische Verwandtschaft hinzutreten müsse, um ein bedeutendes Product zu erhalten. Er bemerkt, dafs es in der Wahl des negativen Metalles weit unwesentlicher sey, als in der des positiven und dafs z. B. eine Kette, in welcher Zink das positive und Blei das negative Metall sei, Bleisalze reduciren könne, nicht aber eine Kette, deren positives Glied Blei und deren negatives selbst Platin sey. Für jedes Salz können nach Herrn Fischer nur bestimmte Metalle als positive Leiter dienen die zur Reduction eines andern untauglich sind. Silbersalze z. B. lassen sich reduciren, wenn die Metalle von Zinke bis Quecksilber als positive Leiter dienen; Bleisalze aber nur durch Zink und kaum durch Eisen. Hr. Fischer meint, dafs nur eine solche Kette das aufgelöste Metall zu reduciren vermöge, deren positives Glied auch durch nähere chemische Verwandtschaft ebenso wirkt.

---

*) Nach Herrn Fischer soll die Wirkung der Säuren auf Metalle an der Oberfläche am bedeutendsten sein (was dem Sauerstoffe der Luft zugeschrieben werden kann, der die Oxidation des Metalles begünstigt) da aber in den Bucholzischen Ketten die Wirkung nicht an der Oberfläche geschieht, sondern vorzüglich an der Grenze der beiden Flüssigkeiten, so fällt ein vorzüglicher Grund des Herrn Fischer weg, der blofs die erste und unbedeutendste Wirkung der Säuren auf Metalle an der eigentlichen Oberfläche bewiesen haben will.

Ich glaube indessen aus dem bisher gesagten hinlänglich erwiesen zu haben; dafs man jetzt daraus nicht behaupten kann, die Reduction eines Metalles durch ein einfaches andere sei das Resultat einer chemischen Verwandtschaft (nach der bisherigen Bedeutung des Wortes). Ob indessen die nähere chemische Verwandtschaft das Bedingende einer wirksamen Kette, oder diese das Bedingende der chemischen Verwandtschaft sey, mufs uns so lange gleichgültig seyn, bis man mit hinlänglicher Evidenz erwiesen hat, was beinahe keinen Zweifel unterliegt, dafs electrische und chemische Erscheinungen derselben Grundursache angehören. Es finden indessen auch schon Ausnahmen statt in den Beispielen, die Hr. Fischer anführt. So reducirt, wie oben erwähnt, nach den Grotthufsschen Versuchen eine Kette aus Kupfer und Silber, Kupfer auf dessen Auflösungen, obgleich nach Hrn. Fischer die Kupfersalze nicht durch eine Kette aus Kupfersilber reducirt werden. Er meint zwar, dafs in solchen Fällen überschüssige Säure eine Wirkung hervorbringen könne, wie nach seiner Erklärung, in der Bucholzischen Kette; aber da ich oben schon gezeigt habe, dafs diese Erklärungsart *nichtig* ist, so ist sie es auch in diesem Falle.

Herr Fischer meint fernerhin, indem er von dem Einflufse der leitenden Verbindungen redet zwischen der Metallauflösung um den positiven Metalle, dafs die Reduction schnell und stark vor sich gehe, wenn die leitende Verbindung durch thierische Blase bewirkt wird, so dafs man die Metallauflösung in eine Röhre bringt, diese unten mit Blase verschliefst und die Röhre in ein Gefäfs mit Wasser setzt, in welchem das positive Metall sich befindet, während das mit ihm verbundene negative in der Auflösung sich endigt. Schwächer erfolgt nach Herrn Fischer die Reduction, wenn die Blase als Leiter dient, zwischen der Metallauflösung und der das positive Metall umgebenden Flüssigkeit, es erfolgt hingegen gar keine Reduction, wenn die Leitung durch einen Metalldrath bewirkt wird. Herr Profefs. Fischer meint ferner, bei Untersuchung des Verhaltens der Blase, dafs wenn dieselbe von aussen mit Wasser umgeben ist, sie der Flüssigkeit immer einen Durchgang verstattet, wie dieses Reagentien zeigen sollen. Er folgert, dafs also nur Reductionen statt finden können, wenn die Metallauflösung des Metalles, welches ausgeschieden wird, *mit dem positiven Metalle in unmittelbarer und ununterbrochener Verbindung steht*, weil dies unmöglich ist, wenn ein Metalldrath die Leitung vermittelt zwischen der Metalllösung und dem positiven Metalle. Um dies zu beweisen führt Herr Professor Fischer das Resultat mehrerer Versuche an. So wurde keine Reduction bewirkt, wenn salpetersaures Silber, in absoluten Alkohol aufgelöst, in einer Röhre, deren untere Oeffnung mit Blase verschlossen war, einer Zinkplatinkette ausgesetzt wurde, nachdem auch das Gefäfs, in welchem das positive Metall befindlich war, mit Alkohol gefüllt worden. Auch nachdem einige Tropfen Schwefelsäure dem Alkohol beigefügt worden, erfolgte noch keine Reduction, obgleich das Zink sich oxidirte. Erst nach mehreren Stunden erfolgte sie, besonders erst dann, wenn die Blase mit Wasser befeuchtet wurde, weil, meint Hr. Prof. Fischer, der Alkohol erst nach mehreren Stunden die Blase durchströmen kann. Auch erfolgte keine Reduction, wenn zwey Röhren mit alkoholischen salpetersaurer Silberauflösung in Wasser und in Alko-

hol gesetzt wurden, erstere aber am Ende mit Harze überfirnifst, letztere mit arabischen Gummi verküttet war. Es erfolgte auch keine Reduction bei einer mit Bleiauflösung gefüllten Röhre, in deren unterer Oeffnung ein Platindrath geküttet war, und und die mit diesem in ein Gefäfs Wassers gesetzt wurde, in welchem sich ein Zinkstab befand, in dessen Verbindung ein Platindrath in die obere Oeffnung der Röhre in die Auflösung gesenkt wurde.

Ich glaube, dafs die Grotthufssche Theorie der Wasserzersetzung und der Metallvegetationen auf keine Erscheinungen besser angewandt werden könne, als gerade auf solche, von denen hier die Rede ist, die Sylvester zuerst beobachtete, aber nicht zu erklären wufste. Ich möchte behaupten, dafs sie bei der Erklärung dieser Phänomene ihren Triumph feiert und dafs alle Versuche derer, die diese anders erklären wollen, nur dazu beitragen, den Sieg der Wahrheit glänzender zu machen. — Ich fand die Behauptung des Herrn Prof. Fischer nicht bestätigt, dafs die Blase, wenn sie mit gehöriger Sorgfalt befestigt ist, Flüssigkeit durchläfst, auch wenn sie selbst in Flüssigkeit steht, wenn nur ihre Ränder aus dem Fluidum, in welches sie gestellt, hervorragen. Dies war vielleicht bei den Versuchen des Herrn Professor Fischer nicht der Fall gewesen. Er hatte vielleicht die Blase an dem Ende einer Glasröhre befestigt, und dann kurz abgeschnitten. Ich nahm zu allen Sylvesterschen Ketten, Stockgläser, in deren Boden ich ein Loch gemacht hatte, um den negativen Metalldrath hineinzuleiten, und verband die Mündung gut mit Blase, so dafs die Ränder letzterer aus der Flüssigkeit, in welche das Glas gestellt wurde, hervorragten. Ich mochte nehmen welche zwei Flüssigkeiten ich wollte, die noch so stark auf einander reagirten, wie z. B. Kupfervitriolauflösung in dem Glase und blausaure Eisenkalilösung in dem untern Gefäfse nie bemerkte ich in den ersten Tagen eine Veränderung in der untern Flüssigkeit. Erst wenn eine Zersetzung der Blase anfieng, was der Geruch darthat, wurde das untere Fluidum trübe und schmutzig durch sich absondernden thierischen Stoff. — Doch nur für den Fall, dafs Partikelchen der obern Blase trotz aller angewandten Sorgfalt durch die Blase dringen könnten, hatte ich stets gesorgt. War z. B. Bleiauflösung in dem obern Glase, so umgab ich das positive Metall in dem untern Gefäfse mit der Auflösung eines schwefelsaurem Salzes, nahm ich Silberauflösung, so befand sich im untern Gefäfse Kochsalzauflösung *und dennoch sah ich die schönsten Vegetationen am negativen Metall entstehen, das mit dem positiven verbunden war.* Wie einfach läfst sich dies nach der Grotthufsschen Theorie erklären. Während das Zink durch das Wasser oxidirt wird, verbindet sich der freiwerdende Wasserstoff mit dem Sauerstoff der nächsten Partikeln Wasser zu Wasser, und so geschehen Zersetzungen und Zusammensetzungen des Wassers durch die nasse Blase hindurch, welche hier nur eine leitende Verbindung des Wassers mit der Metallösung ist bis zu dieser. So wie das erste Partikelchen Wasserstoff jenseits der Blase die Metallauflösung berührt, so bildet sich eine ähnliche sich wechselseitig zersetzende und wieder zusammensetzende Molecularreihe (+ — + — + —) zwischen den Elementen des Wassers, bis endlich das *letzte* Theilchen Wasserstoff, welches unmittelbar das negative Metall *berührt*, nur

noch *durch sich selbst* auf das in der Auflösung befindliche Oxid zu wirken vermag und daselbst die Reduction desselben bewerkstelligt. Ohne das negative Metall würde auch überhaupt kein Erfolg statt finden, da Zink allein, ohne mit der Lösung eines negativen Metalles *im Contact* zu seyn, dieses natürlich nicht desoxidiren kann. — In allen diesen Versuchen wurde das Zink sehr stark oxidirt und mit einer Lage weifsen Oxids bedeckt, welches nicht geschah, wenn es *allein* in eine eben so starke Kochsalz - oder Glaubersalzauflösung gelegt wurde. So sichtbar wurde hier durch die electrische Spannung zweier Metalle die chemische Wirkung eines einzigen erhöht. — Wurde statt der Blase ein gut schliefsender Kork genommen, der nach Pfaff die Zersetzung des Wassers durch die Voltaische Säule nicht hindert (Gilb. Annal. 7. p. 363) so geschah in den ersten Tagen keine Veränderung. Nach einer Woche hingegen bedeckte das Zink sich nach und nach mit Oxid und vom Ende des Silberdrathes aus wuchsen zwei dünne Zweige reducirten Silbers nach der Oberfläche der salpetersauren Silberauflösung, die in diesem Versuche genommen worden war; die sich, sonderbar genug, erst dann ausbreiteten und vermehrten, wenn sie diese erreicht hatten. — Herr Fischer konnte freilich keinen reducirenden Erfolg bemerken, wenn die obere Röhre so verschlossen wurde, *dafs keine leitende Verbindung* zwischen ihr und der Flüssigkeit des untern Gefäfses statt fand, wie, wenn erstere z. B. unten mit einem *wasserdichten Firnifs* beklebt wurde. Die Kette ist alsdann *nicht geschlossen* und der reducirende Erfolg *mufs* ausbleiben. — In alkoholischen Metallauflösungen erfolgen überhaupt keine Vegetationen, wie dies schon Herr v. Grotthufs bewiesen hatte; so wie man aber denselben einige Tropfen Säure zufügt; wie dies Herr Fischer that, sind die Bedingungen dazu da. Auch dafs ein Metalldrath als Leiter gebraucht, (wie bei dem Versuche des Herrn Professor Fischer bei der mit Bleiauflösung gefüllten Röhre; die durch einen Platindrath mit dem Gefäfse, in welchem das Zink lag, das wiederum durch einen andern Platindrath mit der Bleilösung verbunden war), keine Wirkung hervorbringen konnte, beweiset sich ebenfalls klar nach der Grotthufsschen Theorie. Nehmen wir an das leitende Metall verhielte sich ganz passiv, so fehlt das *Wassercontinuum* das *nothwendig* ist, um *durch die Zersetzung und Zusammensetzung seiner Bestandtheile*, die Erscheinung zu bewirken, dafs Zink blofs durch leitende Verbindung des Wassers, die Auflösung eines negativen Metalles reduciren kann; wenn nämlich eine Kette aus zwei Metallen vorhanden ist. Wurde indessen statt Bleizuckersolution eine Auflösung des salpetersauren Silbers genommen so erfolgte, doch erst nach mehreren Tagen eine wiewohl höchst schwache Silberreduction am Silberdrathe (der in Ermangelung eines Platindraths genommen wurde). Diese Reduction war indessen unstreitig das Resultat einer Polarität des Silberdrathes, der durch die Berührung mit dem Zinke negativ, indessen nur so schwach geworden dafs er wohl im Stande war eine schwache Reduction in Silbersalze, aber keine in Bleisalzen hervorbringen *)

*) Meiner Meinung nach mufs in diesem Falle der Silberdrath *Kupfer* enthalten haben welches allerdings durch letzteres eine Reduction des Silbers bewirken konnte. Das ist um so wahr-

Herr Professor Fischer stellt nun das Gesetz auf, dafs Metallreductionen durch galvanische Ketten nur erfolgen, wenn das positive Metall, welches durch chemische Verwandtschaft das aufgelöste regulinisch darzustellen vermag, auch in unmittelbarer Verbindung mit der Metallauflösung ist. Das mit dem positiven Metalle in unmittelbarer Berührung gestandene Theilchen der Metallauflösungen wird nach Hrn. Fischer, durch nähere Verwandtschaft reducirt, legt sich jedoch nicht sogleich regulinisch an, sondern zersetzt, vielmehr das angränzende noch aufgelöste, welches dieselbe Wirkung auf das nachbarliche ausübt, und so fort durch die Blase bis das mit der Spitze des negativen Metalles in unmittelbarer Berührung stehende reducirt wird, und sich an diese Stelle regulinisch anlegt.

Hier nimmt Herr Professor Fischer *plötzlich* eine Theorie an; die gröfstentheils die des Herrn v. *Grotthufs* ist, *) nur mit dem Unterschiede; dafs letzterer sich den continuirlichen Austausch der Elemente zwischen denen des *Wassers* und nicht zwischen denen des *Oxides* denkt, wie es auch die Versuche mit alkoholischen Metallauflösungen *mehr als wahrscheinlich* machen. Uebrigens sieht man, dafs Hr. Prof. Fischer hier eine Behauptung aufstellt, gegen die er früher gestritten hatte. S. 432 der Singerschen Uebersetzung Versuch 4 und 5 behauptet er, dafs bei einfachen Ketten das reducirte Metall wenn nicht einzig doch vorzugsweise und zuerst ans positive Metall sich anlegt. Jetzt behauptet er aber, dafs zwar in den Sylvesterschen Ketten das positive Metall das wirkende sey, indem es sich auf Kosen des aufgelösten, mit dem es durchaus in Berührung seyn mufs, oxidire, dafs aber dennoch das reducirte Metall sich nicht ihm, sondern dem negativen allein anhänge. Wahrlich, wenn Theilchen der Metallauflösung vermögend wären, die Blase zu durchdringen, so würde sich der gröfste Theil des reducirten Metalles an das Zink und nur ein kleinerer Theil an das negative Metall legen. — Ich füllte ein schmales Glas mit Bleizuckersolution, verband die Mündung sorgfältig mit Blase, setzte diese in ein Gefäfs mit neutraler Glaubersalzauflösung, in welcher ein Stück Zink lag, am welchem ein Silberdrath gewickelt war, der durch ein Loch im Boden des Glases in die Bleizuckersolution gesenkt wurde. Es entstanden sogleich Vegetationen am Silber, die sich zwar langsam, aber mit desto grösserer Schönheit vermehrten. Die Glaubersalzlösung blieb viele Tage hindurch klar, trübte sich dann erst durch die angegriffene Blase. Nach Verlauf mehrerer Tage hätte sich *alles* Blei reducirt, denn die Flüssigkeit in Glase enthielt nichts mehr davon aufgelöst.

Herr Professor Fischer führt nun einen Versuch an, der die Richtigkeit seiner Ansicht bestätigen soll. Essigsaures Blei wurde einer Eisensilberkette ausgesetzt. Nach vier Tagen

---

scheinlicher, da Herr Professor Fischer nicht sagt, dafs er *chemisch reines* Silber hiezu angewandt habe. *Theod. Grotth.*

*) Sollte man bei dieser Gelegenheit nicht mit der Horaz ausrufen: „Multi tixantur de lana saepe caprina“ ? *Theod. Grotth.*

war der Silberdrath vollkommen rein; das Wasser, welches das Eisen umgab, war rothbraun, auch die in der Röhre befindliche Flüssigkeit war gelblich geworden, am Eisenstabe hingegen hatte sich Blei reducirt. Herr Fischer meint nun, dafs, da Eisen allein Bleisalze nicht zersetzen kann, es dies nur vermag, wenn es sich in der Auflösung derselben oxidirt hat (?), ehe dies geschehen, wäre der gröfste Theil des essigsauren Bleies durch die Blase hindurchgedrungen, das oxidirte Eisen habe daher auf eine Flüssigkeit eingewirkt, die zu concentrirt gewesen sei, um jene wechselseitige Auflösung und Reduction bis zum negativem Metalle hervorbringen, das sich zugleich bildende mechanisch (?) aufgelöste Eisen habe mit dazu beigetragen.

Ich sehe in der That nicht ein, wie das Resultat dieses Versuches die Richtigkeit der Ansicht des Herrn Professor Fischer bestätigen soll. Er bekam keine Reduction von Silberdrathe, dagegen eine von Eisen und doch sollte dieser Versuch dazu dienen, zu beweisen, dafs, obgleich das positive Metall mit der zu reducirenden Metallauflösung in Berührung ist, ein Elementaraustausch bis zum negativen Metalle statt finde, an welchem die Reduction geschehe. Es schien mir indessen das Resultat dieses Versuches sehr paradox, weil am Silberdrathe keine Reduction statt gefunden hatte und deshalb wiederholte ich ihn. Zuerst fand ich, dafs Eisen wohl im Stande sey Blei aus dessen Auflösungen zu reduciren, (obgleich Herr Professor Fischer dies läugnet) wiewohl langsamer als dies das Zink thut, denn es gehören einige Tage dazu, ehe die Reduction beendigt ist. Dabei setzt sich das Blei theils in den schönsten glimmerartigen Blättchen, dem Eisenglimmer nicht unähnlich, theils in Spiefsen an das Eisen an, zugleich zieht die entstandene Eisenauflösung Sauerstoff an, und da nun die Säure das entstandene Oxid nicht ganz aufgelöst erhalten kann, wie es mit dem Oxidul der Fall war, so fällt ein Theil des erstern zu Boden. Ich überlasse es andern zu beweisen, wie dieses sich ausscheidende Eisenoxid dazu beitragen soll, die Reduction des Bleisalzes zu befördern, da ich es nicht vermag.

Ich setzte nun, wie Herr Professor Fischer, nach Sylvesterscher Art eine Kette aus Eisen und Silber zusammen, so dafs ich ersteres in ein Gefäfs mit Glaubersalzauflösung legte, es mit einem Silberdrathe verband, den ich in eine Bleizuckersolution leitete, die durch nasse Blase von der Glaubersalzauflösung getrennt war. Ich sah nun die schönsten Bleivegetationen am Silber entstehen, während von Eisen sich nichts reducirte, sich auch nichts reduciren konnte. Die Glaubersalzlösung wurde röthlich, und es setzte sich in ihr Eisenoxid ab, aus der Bleiauflösung hingegen wurde nach Verlauf einiger Zeit alles Blei reducirt. Bei dem Versuche des Herrn Fischer hatte offenbar die Blase so wenig geschlossen, dafs sogar etwas von der untern Flüssigkeit in die obere gedrungen war, denn diese war gelblich geworden; indessen hätte sich immer wenigstens etwas Blei am Silber reduciren müssen. Uebrigens sehe ich auch nicht ein, in wie fern die Concentration der Auflösung, die das Eisen umgab der Reduction bis zum negativen Metalle (nach der Fischerschen Ansicht) hinderlich seyn konnte; a priori sollte man urtheilen sie wäre beförderlich. Herr Fischer meint zwar, es sey nothwendig, dafs die das positive Metall umgebende Flüssigkeit mit sehr

verdünnter Metallsolution angeschwängert sey; doch ist eine solche Bedingung nur dann erforderlich, wenn man *schöne* Vegetationen haben will.

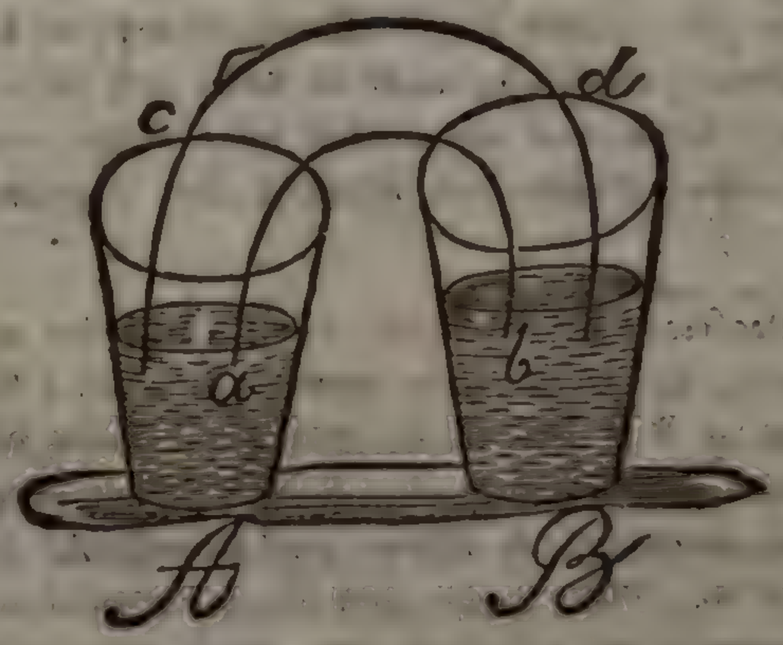
Aus der angeführten Erscheinung meint Herr Fischer, könnte man schliefsen, dafs auch die Metallreductionen durch ein einfaches Metall, seinen oben angeführten Gründen ungeachtet, eine galvanische Wirkung seyen. Obgleich er nur diese oben durch eine blofse Krystallisationsanziehung erklären wollte, so giebt er doch jetzt zu, dafs die Phänomene *noch besser zu erklären sind*, wenn man die *galvanische Action*, welche zwischen dem reducirenden und dem bereits reducirten Metalle statt findet, *zu Hülfe* nimmt, doch glaubt er, dafs sie unmöglich eine so selbstständige Rolle spielen könnte, als die Metallreductionen durch galvanische Ketten, weil nach ihm in vielen Fällen die Metallreductionen, welche durch unmittelbare Einwirkung des reducirenden Metalles entstehen, an einem ganz entgegengesetzten Ende erfolgen müfsten, als wo sie wirklich erfolgen. Man soll z. B. den Grotthufsschen Versuch betrachten, wo über salpetersaures Kupfer salpetersaures Silber geschichtet, und ein Kupferstab hineingesenkt worden. Enthält das Kupfersalz freie Säure, so legt sich ans Silberbäumchen ein Kupferbäumchen an, welches sich in die Kupferauflösung hinein verlängert. Wenn nun, meint er, das Anlegen des ausgeschiedenen Metalles an das bereits reducirte blofs die Wirkung der galvanischen Kupfersilberkette sey, so könnte man wohl die Reduction der ersten Kupfertheilchen erklären, aber es liefse sich nicht einsehen, warum das Kupferbäumchen fortwachse, denn nun wäre eine neue Kette entstanden, welche der Kupfersilberkette entgegen wäre, indem bei letzterer der negative Pol unten, bei ersterer oben sei.

Nachdem nun Herr Professor Fischer zum Theil selbst das zugegeben hat, was er zwar schon vor mehreren Jahren, als wahr angenommen (man sehe Gilberts Annalen 42, p. 95 und 231) wogegen er aber in dem ganzen übrigen Theil dieser seiner Abhandlung gestritten hatte, setzt er der Grotthufsschen Theorie eine Schwierigkeit entgegen, die sich heben läfst, wenn man die bei weitem *überwiegende Masse und Oberfläche* des hineingetauchten Kupfercylinders in Betrachtung zieht. Mehr noch wird diese Einwendung widerlegt dadurch, dafs die Anordnung der Silberdendriten polarisch ist. Auch habe ich bemerkt, dafs wenn die Kupferauflösung sauer ist, und die Röhre etwas geneigt steht, die Dendriten des Silbers, wenn sie beinahe die Gränze der untern Flüssigkeit erreicht haben, plötzlich eine Schlangenwindung machen, gleichsam um der Wirkung dieser zu entgehen. Ich kann mir dies nicht anders erklären, als dadurch, dafs das untere Ende der Silbervegetation positiv geworden, und dadurch von der untern Flüssigkeit, die durch den Gehalt der freien Säure positiver geworden, als sie es im neutralen Zustande ist, gleichsam abgestossen wurde. Aber auch selbst wenn die Kupferauflösung neutral ist, und die Schlangenwindung der Vegetation nicht statt findet, reducirt sich *so wenig Kupfer*, dafs es nur durch den grellen Unterschied, den es mit der Farbe des reducirten Silbers bildet, zu erkennen ist. Es verdient daher gewifs nicht das Prädicat *Bäumchen*, das ihm Herr Fischer beilegt; wie denn das Kupfer niemals

auch bei den günstigsten Umständen Dendriten bildet, sondern sich nur körnig oder in Schichten reducirt.

Herr Professor Fischer meint ferner, dafs er bis jetzt nur eine einzige Ausnahme gegen ein von ihm aufgestelltes Gesetz gefunden habe. Salpetersaures Silber wurde nämlich nach ihm reducirt durch eine Zinkplatin- oder Kupferplatinkette, als die leitende Verbindung durch Metall, mit einen Platindrath gemacht wurde; daher war die Reduction höchst unbedeutend und geschah sehr langsam, auch meint Herr Professor Fischer, dafs sein Gesetz durch diese einzige Ausnahme nicht umgestossen würde, weil das Silber sich sehr leicht durch Licht und Wärme von selbst reducire.

Ich mufs gestehen, dafs ich nicht verstehe, wie Herr Fischer die leitende Verbindung des Metalldrathes angebracht habe. Ich machte den Versuch folgendermassen; Zwei Gefäfse A und B füllte ich mit salpetersaurer Silberauflösung (s. Fig. V.) und verband sie durch einen silbernen Drath a b. In A stellte ich einen dünnen Cylinder. Zink c, der den Drath a b nicht berührte, und befestigte an seinem aus der Flüssigkeit hervorragenden Ende einen Silberdrath d, den ich in die Flüssigkeit des Gefäfses B leitete, ohne dafs er das darin befindliche Ende des Silberdrathes ab berührte. Der Erfolg war dieser: Bei c erfolgte eine



starke Reduction des Silbers, die jemehr sie zu nahm mit desto schwärzerer Farbe erschien. Auch bei a reducirte sich Silber, erst mit weifser, dann mit schwarzer Farbe, dieses dem reducirten Silber ähnlich, das sich in den ersten Momenten erzeugt, wenn Zink in Silberauflösung getaucht wird. Bei d geschah ebenfalls eine Silberreduction, aber bei weitem schöner als bei c und a, herrliche weifse Dendriten bildend. Bei b hingegen erfolgte in dem Grade eine Auflösung des Silberdrathes, als Vegetationen sich bei d bildeten. War der Drath ab dünn, so wurde das Ende b so weit es in der Flüssigkeit stand förmlich unmerklich aufgelöst, so dafs es gänzlich verschwand; war er dicker, so wurde er merklich dünner. Uebrigens wurde dieser und die folgenden Versuche an einem Orte angestellt, der kalt war und nicht durch die Sonne beschienen wurde, blos um den Bedingungen auszuweichen,

die nach Herrn Professor Fischer hierbei wirken sollen. Die Ursach dieser Erscheinung ist unstreitig, die, dafs der Silberdrath a b *selbst Polarität annahm*; das Ende a wurde durch das positive Zink negativ, und reducirte Silber, welches vielleicht zuletzt, da die Silbersolution stets ärmer an Silber wurde als Hydroid sich schwarz niederschlug; das Ende b wurde dadurch positiv und bildete nun mit dem Drathe d, der durch e negativ geworden war, eine Kette in der durch galvanische Zersetzung und Wiedervereinigung der Partikeln der salpetersauren Silberauflösung, wie ich sie schon oben beschrieben habe, bei d verhältnifsmässig eben so viel Silber reducirt wurde, als bei b sich oxidirte und auflöste. Es konnte daher auch natürlich, wenn bei b genugsam regulinisches Silber vorhanden war, die Auflösung in B nicht von Silber befreit werden, so viel Vegetationen sich auch bei d bildeten und so lange Zeit man auch die Einwirkung fortdauern liefs *). — Der Erfolg war derselbe, nur fand er in einem schwächern Grade statt, wenn statt des Zinkes ein Kupferdrath genommen wurde.

Interessanter war das Resultat des Versuches, wenn in A und B statt Silberauflösung eine Auflösung des salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxids, welche letztere indessen sehr verdünnt seyn mufste, gegossen wurde. Es erfolgte bei c eine Reduction mit der Farbe, wie sie Zink auch allein in Kupferlösung hervorbringt, das Ende des verbindenden Silberdrathes, so weit es in der Flüssigkeit von A stand, wurde mit einer Rinde von reiner Kupferfarbe überzogen, so dafs das Silber nach Endigung des Versuches mit einer festen kupfernen Schaale umschlossen war. Bei b wurde der Silberdrath angegriffen, wie beim vorigen Versuche. Der Drath d, so weit er in der Flüssigkeit von B stand, wurde anfänglich mit einem *kupfernen* Beschlage bedeckt, der mit der Zeit indessen seine karakteristische Farbe verlohr, und diese in eine grauweifse änderte. Die Reduction von dieser Farbe vermehrte sich immer mehr und mehr, und am folgenden Tage konnte ich deutlich bemerken und untersuchen, dafs sie aus Silber bestand. In diesem Falle hatte also, während bei b Silber aufgelöst wurde, sich bei d Kupfer reducirt, gerade wie es der Theorie nach seyn mufste. Aber indem sich das aufgelöste Silber in der Flüssigkeit vertheilte, reagirte das reducirte Kupfer auf dasselbe und reducirte dieses, während jenes sich auflöste. Die Flüssigkeit in B behielt also ihre blaue Farbe, während die in A mit der Zeit ganz entfärbt wurde. Die Silbervegetation in B war aber auch in diesem Versuche nicht wie bei dem vorigen an d haftend, sondern sie vertheilte sich durch das ganze Gefäfs, so dafs zuletzt fast alles reducirte Silber am Boden desselben lag. — Gofs ich in A und B eine Auflösung des salzsaurem Kupferoxides, oder auch des schwefelsauren, der einige Tropfen Salzsäure beigefügt worden, so entstand in den ersten Augenblicken eine unbedeutende kupferne Haut

---

*) Diesen Versuch habe ich kürzlich mit *chemisch reinem* Silber das ich zum communicirenden Drath a b und auch zur Kette in d anwandte wiederholt und ihn völlig bestätigt gefunden.
Theod. Grotth.

auf d, die indessen bald verschwand, b wurde schwärzlich, jedoch äusserst wenig und gar nicht angegriffen, und es erfolgte von nun an nicht die geringste Wirkung, wie das aus leicht begreiflichen Gründen resultirt. — Wurde in A und B eine Bleizuckersolution gegossen, so konnte ich, ausser dafs sich bei c ein schöner Bleibaum bildete, keine, oder doch wenigstens höchst unbedeutende Spuren von Reduction an a und d wahrnehmen und auch bei b sah ich keine Veränderung. Die Polarität des Drathes a b war also nicht stark genug, um hier den Erfolg zu bewirken, wie bei den Silber und Kupfersalzen *).

Herr Professor Fischer sagt am Schlufse seines Aufsatzes, dafs nachdem er die verschiedenen Arten der Metallreductionen unter den einfachen Gesichtspunkt der chemischen Verwandtschaft gebracht habe, *er dennoch den Galvanismus in den Ketten die aus zwei Metallen bestehen, eine wesentliche in den Reductionen hingegen durch ein einfaches Metall* **) *und in den Bucholzischen Ketten eine befördernde Mitwirkung zuschreibt*, obgleich er dieses im Anfange seines Aufsatzes bestritten hatte.

Herr Doctor Ruhland in München hat ebenfalls in einem Aufsatze betittelt: Ueber den Einflufs des Wassers auf Cohäsionsveränderungen (Schweiggers Journal 18. pag. 49.) einige Einwürfe gegen die galvanische Theorie der Metallvegetationen gemacht. Er sagt an diesem Orte, dafs Sylvester behauptet, (Gilberts Annalen 25. p. 454.) die Reduction des gefällten Metalles beginne nicht von der, dem fällenden nächsten, sondern vielmehr von der ihm

---

*) Ohne Zweifel weil das erste Partickelchen Blei welches sich an d absetzte mit diesem eine *neue* galvanische Kette bildete, die der ersteren c d *entgegenwirkte*; daher, rücksichtlich auf die angewandten *Massen* der beiden *getrennten* Bleisolutionen und der *Natur* des Silberdraths (welcher nicht frei von *Kupfer* war,) den electrischen Spannungsgesetzen gemäfs; (welche letztere jedoch noch hinreichend für vollkommen *reine* Metalle und ihre *Legirungen* gekannt sind), die Reduction des Bleies an d nur *unbedeutend* ausfallen mufste. *Theod. Grotth.*

**) Es ist wohl zu merken, dafs die Reduction durch ein einfaches Metall, gleich in den ersten Augenblicken, nach dem die ersten Antheile des aufgelösten Metalls gefällt worden; *allemal* eine *Kette* aus *zwei* Metallen bildet, nämlich dem *fällenden* und *gefällten*, so dafs es eigentlich gar keine *wahrnehmbare vollkommene* Metallreduction giebt, die mittelst *eines einzigen* Metalls geschieht; denn selbst dafs was sich in den *allerersten* Augenblicken an dem fällenden Metall vom aufgelösten niederschlägt, scheint ein *unvollkommen* reducirtes, ein *Suboxidül* zu seyn, wie es die schwärzliche Farbe deutlich genug anzeigt. Dieses unvollkommen reducirte kann sich aber *später* zu einem vollkommen reducirten ausbilden, durch die *erhöhete* Wirkung der *Kette* die das Suboxidül mit den fällenden Metall bildet.

Was nun also Herr Professor Fischer mit dieser *eigenen* Erklärung, mit diesem *Endresultat* seines *gegen* meine *electrochemische* Theorie der Metallreductionen unternommenen literarischen Feldzuges *gewonnen* hat und *in wie fern* er ihn *mit Recht siegreich* beendigt zu haben sich rühmen kann — . . . . . das überlasse ich *scharfsinnigen* Chemikern zur Beurtheilung.

Theodor Grotthufs.

entferntesten Stelle. Sylvester indessen sagt dort, dafs die Remifikationen des Silbers an ihren äussersten Enden am weitesten vom Zinke ab durch allmählige Reduction des Silbers anwachsen. Herr Dr. Ruhland verstand dies anfänglich so, dafs er glaubte, Sylvester meine die Reduction geschehe an Stellen, welche nicht vom Anfange an im Continuo mit dem fällenden Metalle sich befänden (Schweiggers Journal 23. p. 326.) und betrachtete um dies zu widerlegen eine Silberauflösung, die durch Kupfer gefällt wurde und bei dieser sah er „vermittelst eines Mikroskops äusserst deutlich, dafs die entstandenen Dendriten ganz und „gar wie eine Pflanze wuchsen, so dafs theils die Stämme an Länge und Dicke zunehmen, „theils Zweige aus ihrer Substanz hervorkamen, wobei an eine Bildung der Zweige aus „der Ferne, die dann erst mit dem Stamme zusammenwuchsen, nicht zu denken war."

Es ist wahr, dafs ein solches Wachsen nicht statt finden kann, denn sonst müfste man annehmen, dafs Metallzweige entstehen könnten, mitten in der Auflösung, die sich, entweder durch ein glückliches Ungefähr, oder durch eine gleichsam magnetische Anziehung nach dem fällenden Metalle begeben. Aber auch ein Wachsen, wie es Herr Dr. Ruhland beachtet haben will, findet nicht statt, sondern es setzen sich an die alten Zweige neue Partickelchen reducirten Metalles an, neue Aeste bildend. Ich habe dies fast eben so oft beobachtet, als ich Metallblumen wachsen liefs, zwar nie, wie Herr Dr. Ruhland vermittelst eines Mikroskops, sondern nur vermittelst meiner unbewaffneten Augen, aber vielleicht eben so deutlich. Man braucht sich nur, wenn ein Zweig der Vegetation in einer Glasröhre gewachsen ist, das Ende desselben am Glase zu bemerken und man wird finden, dafs er entweder nach einer gewissen Zeit eine Verlängerung bekommen, oder dafs sich unter irgend einem Winkel ein anderer Zweig angesetzt habe, so dafs der alte Ast an seiner vorigen Stelle mit allen seinen Spitzen und Zinken geblieben ist.

Ich weifs nicht, ob Hr. Dr. Ruhland in seinem Zusatze zu obiger Abhandlung (Schwg. J. 18. p. 326.) noch ferner diese Art des Wachsthums annahm; er sagt hier blofs, dafs er „die dunkle Stelle" in der Sylvesterschen Notitz *mifsverstanden* habe, indem er glaubte, Sylvester meine, die Reduction geschehe an Stellen, welche nicht vom Anfange im Continuo mit dem fällenden Metalle sich befänden. Aber dessen ungeachtet konnte er sich nicht überzeugen, dafs die Vegetationen galvanischer Natur seien, da, wie er meint, ein Metall ein anderes aus seiner Auflösung regulinisch fällen kann, wenn es auch das Wasser nicht zerlegt, so mit kein sich entbindender Wasserstoff das Oxid des gefällten Metalles reduciren kann.

Dieser Einwurf des Herrn Dr. Ruhland ist von Wichtigkeit *) und ich kann ihn nur durch eine Ansicht des Herrn v. Grotthufs beseitigen. (M. s. die erste dies. Abhdlgn. §. 49).

---

*) Es scheint mir indessen nicht unwahrscheinlich, dafs wenn ein jegliches regulinisches Metall desoxidirend in einer Flüssigkeit wirkt, wie z. B. bei Auflösung desselben in Säuren, das *Wasser zuerst* durch das Metall zerlegt werde, und der entstandene Wasserstoff desoxidirend auf die Säure wirke. Es scheint mir dies wohl werth zu seyn, dafs man genauere Versuche

Nach ihm bildet allemal das fällende Metall mit den Atomen des gefällten eine einfache galvanische Molelarcurkette, welche allerdings das Wasser zersetzen kann. Dieser Grund ist plaufibel, und selbst der Dynamiker ist gezwungen, dies anzunehmen. Denn nie kann die bloſse chemische Verwandtschaft (ich meine das, was man bis jetzt darunter verstanden) eine Erscheinung erklären, wie die der Metallpräcipitationen. Dieses Wirken des fällenden Metalles *in der Entfernung* ist so *anomal* allen Grundsätzen des Chemismus, daſs man durch aus alle *Analogie*, diese Führerin in den dunklen Pfaden der Naturwissenschaften, *verläugnen* müſste, wenn man die *galvanische Natur* dieser Erscheinungen *verkennen* wollte. Auch zweifle ich daſs es möglich sey sie *anders*, *einfacher*, und *mehr entsprechend* zu erklären, als durch die Theorie, die Herr v. *Grotthuſs* davon aufgestellt hat. Jeder, der sie anders erklären will, geräth in *Widersprüche* und scheitert, wenn er es unternimmt, dieses *Wirken in der Entfernung* durch einen *chemischen Proceſs* (nach der bisherigen Bedeutung des Wortes) begreiflich machen zu wollen.

---

darüber anstellte. Bei Auflösung von Zink und Eisen wird das Wasser mit solcher Leichtigkeit und Schnelligkeit zersetzt, daſs dabei die Säure nicht desoxidirt wird. Verringert man hingegen die Masse des Wassers bedeutend, so geschieht dies, denn Cavendisch bemerkte schon im Jahre 1766. (Phil. Transact V. L. VI.) daſs koncentrirte Schwefelsäure aus Zink und Eisen kein Wasserstoffgas, sondern vorzüglich nur schwefelige Säure entwickele, und dies erst in der Wärme.

Grotthuss. phys. = chem.
Forschungen Taf. I.

Fig I

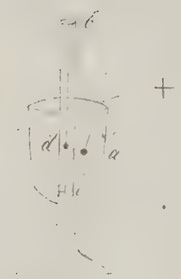
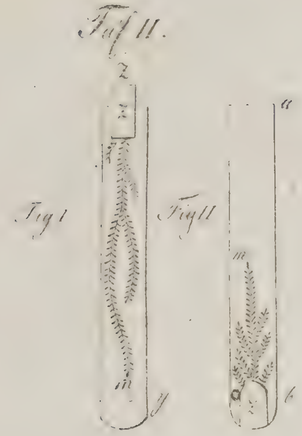
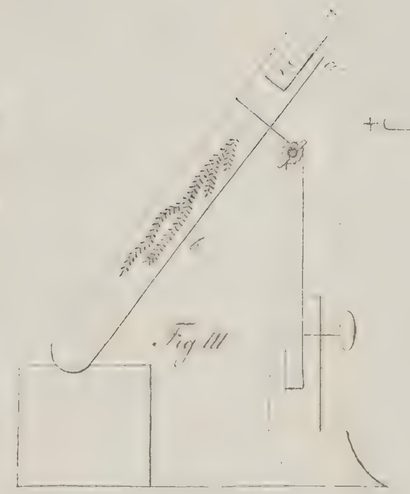
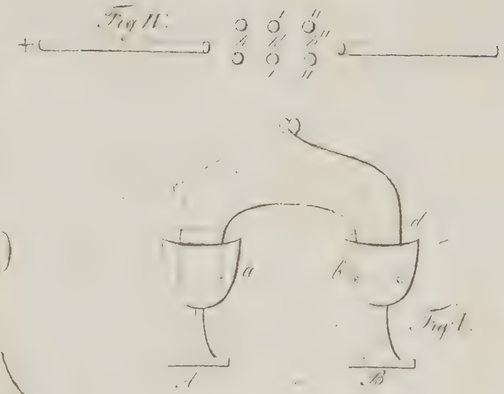


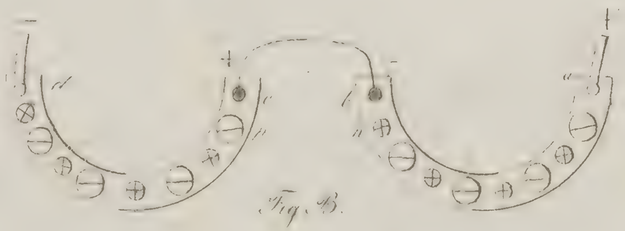
Fig II.

Taf II.









Mit Gruß

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Grotthuß, Theodor <<von>>,

Physisch-chemische Forschungen

Bd.: 1

Nürnberg (1820)
4 Chem. 12 q-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10050744-2